TRADUIT DU RUSSE

PHYSIQUE

Physique du solide

P. PAVLOV
A. KHOKHLOV



ÉDITIONS MIR
MOSCOU

Pavel Pavlov, né en 1925, docteur ès sciences physiques et mathématiques, professeur, chef de la chaire d'Electronique du solide de la faculté de Physique de l'Université Lobatchevski à Gorki.

Depuis 1951, lorsque Pavlov a terminé l'Université de Gorki, et jusqu'à présent son activité scientifique et pédagogique est liée à cette université et au Centre de recherches physiques et techniques de Gorki. Pavlov est le fondateur de l'école de Gorki des physiciens de l'implantation ionique des solides. Il a publié plus de 300 ouvrages scientifiques dans les revues de l'U.R.S.S. et des autres pays. Il est l'auteur avec E. Zorine et L. Tetelbaum de la monographie "Physique de l'alliage ionique des semi-conducteurs". Actuellement il se consacre aux recherches dans le domaine de l'implantation ionique des semi-conducteurs et des métaux.

Alexandre Khokhlov, né en 1945, docteur ès sciences physiques et mathématiques, professeur, chef de la chaire de Cristallographie et Electronique optique et doyen de la faculté de Physique de l'Université Lobatchevski à Gorki.

Depuis 1967, lorsque Khokhlov a terminé l'Université de Gorki, et jusqu'à ce jour son activité scientifique et pédagogique est liée à cette université et au Centre de recherches physiques et techniques de Gorki. On doit à A. Khokhlov plus de cent ouvrages scientifiques publiés dans des revues de l'U.R.S.S. et d'autres pays. Ses intérêts scientifiques reposent dans le domaine des solides non cristallins et de l'implantation ionique des semi-conducteurs.

Physique du solide

П. В. ПАВЛОВ, А. Ф. ХОХЛОВ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
МОСКВА

P. PAVLOV, A. KHOKHLOV

PHYSIQUE DU SOLIDE



ÉDITIONS MIR MOSCOU

Traduit du russe
par VALENTIN POLONSKI

На французском языке

Imprimé en Union Soviétique

ISBN 5-03-000714-8

PRÉFACE À L'ÉDITION FRANÇAISE

Le livre que nous présentons au lecteur est un ouvrage didactique destiné surtout aux étudiants universitaires qui se spécialisent dans les disciplines physiques. Par ailleurs, les auteurs estiment qu'il peut également être utile pour la formation des ingénieurs au sein des écoles supérieures techniques dans le domaine des disciplines « Technologie des matériaux des techniques électroniques », « Semiconducteurs et appareils microélectroniques », etc. L'ouvrage est basé sur le cours professé par les auteurs pendant un semestre aux étudiants en Physique de l'Université Lobatchevski de Gorki.

En Union Soviétique, l'ouvrage paru en 1985 a été vendu en quelques semaines. Ce succès, inattendu mais fort agréable pour les auteurs, témoigne d'une part de l'intérêt toujours plus poussé des lecteurs envers la physique du solide, et démontre d'autre part que l'effort fourni pour la rédaction de l'ouvrage n'a pas été tout à fait vain.

Depuis la parution de la première édition, les auteurs ont reçu un grand nombre de critiques provenant aussi bien des étudiants que des enseignants de différentes écoles supérieures. En général favorables, ces critiques comportaient également des suggestions dont nous avons tenu compte en préparant la traduction française. Nous avons corrigé certaines coquilles et imprécisions, complété le paragraphe « Effet Hall » en introduisant la description de l'effet Hall quantique récemment découvert, remanié et complété le paragraphe « Structure des corps amorphes ».

Nous nourrissons l'espoir que les lecteurs de la traduction française de notre ouvrage, et en premier lieu les étudiants qui s'attaquent à l'étude de la physique du solide, le liront avec intérêt et profit.

Les Auteurs

AVANT-PROPOS

La physique du solide est une discipline fondamentale de la technique moderne et son rôle ne cesse de croître.

Il est évident que les chercheurs sortis des universités et spécialisés en Physique, Semi-conducteurs et diélectriques et certaines autres disciplines, ainsi que les ingénieurs sortis des écoles techniques supérieures, spécialisés en Technologie des matériaux de la technique électronique, Appareils à semi-conducteurs et microélectroniques et autres doivent connaître à fond la physique du solide.

Il existe à ce jour plusieurs ouvrages consacrés à cette branche de la physique, rédigés aussi bien par des auteurs soviétiques que par des auteurs d'autres pays. Chacun des ouvrages présente ses avantages. Toutefois, la plupart de ces publications ne peuvent servir de manuel que pour la section « Physique du solide » dans le cadre d'un corps de physique générale. ou pour un cours spécial dans les instituts techniques. Il s'ensuit que la présentation de l'état actuel de la physique du solide dans ces ouvrages n'est pas assez exhaustive. Parmi les meilleurs travaux, il faut citer ceux de N. Ashcroft et N. Mermin *Physique du solide* et de C. Kittel *Introduction à la physique du solide*, consacrés, il est vrai, surtout à la théorie du solide. Pourtant, dans ces ouvrages aussi, comme dans la plupart des autres, des sections aussi importantes que la physique des corps non cristallins, les défauts et la diffusion dans les solides, la rupture visqueuse et fragile des solides, ne sont pas traitées avec une attention suffisante.

Dans le présent ouvrage, nous avons entrepris une large discussion détaillée des questions fondamentales de la physique du solide en tenant compte des acquisitions récentes dans ce domaine. A cet effet, nous avons surtout porté notre attention sur le sens physique des phénomènes.

L'ouvrage est rédigé sur la base du cours professé par les auteurs pendant de nombreuses années aux étudiants en Physique de l'Université Lobatchevski de Gorki. Il est prévu en principe pour les étudiants universitaires qui se spécialisent dans les disciplines physiques ; toutefois, les auteurs espèrent qu'il sera aussi utile aux ingénieurs qui s'intéressent aux phénomènes physiques se déroulant dans les solides. Le manuel est construit de façon à ce que tous les chapitres soient logiquement reliés entre eux.

Le premier chapitre donne un exposé sommaire de la cristallographie structurale et des méthodes diffractionnelles de l'exploration de la structure des solides. Le deuxième est consacré à l'examen des forces qui dans les corps solides maintiennent ensemble les particules discrètes. Les chapitres qui suivent traitent des défauts de structure (Ch. 3) et de leur influence sur les propriétés mécaniques des solides (Ch. 4), ainsi que des vibrations des atomes dans le réseau cristallin (Ch. 5). Les chapitres 6 à 10 étudient les propriétés thermiques, électriques, diélectriques, optiques et magnétiques des cristaux. Un chapitre spécial (Ch. 11) a pour objet la discussion des propriétés des solides amorphes. Nous avons pensé que cette question devait faire l'objet d'une étude particulière, car ces derniers temps les solides amorphes prennent une place de plus en plus importante aussi bien dans la science que dans la technique.

Nous profitons de l'occasion pour exprimer notre reconnaissance à G. Epifanov et aux membres de la chaire dont il est titulaire, ainsi qu'à N. Plakida, docteur ès sciences physiques et mathématiques, pour la révision, les suggestions et les conseils précieux qui ont contribué à améliorer l'ouvrage.

Pour la préparation de la présente édition, les professeurs I. Karpovitch, V. Démikhovski et Y. Romanov, ainsi que les chargés de cours A. Anchon, E. Démidov nous ont été d'un secours inestimable. Les auteurs expriment leur reconnaissance sincère pour les conseils et les suggestions critiques qu'ils ont émis au cours de notre travail sur le manuscrit. Nous exprimons également notre gratitude à L. Jarkova, T. Makhalova, V. Masourkine et G. Khokhlova pour le travail considérable qu'ils ont fourni dans la présentation de l'ouvrage.

Les Auteurs

INTRODUCTION

La physique du solide est l'une des plus grandes branches de la science moderne. Ses succès sont devenus possibles grâce aux réalisations formidables de l'électronique quantique, des techniques des semi-conducteurs, des acquisitions dans la création des matériaux à propriétés physiques exceptionnelles, qui déterminent dans une grande mesure les directions de pointe du progrès scientifique et technique. On ne s'étonne donc pas qu'à peu près la moitié des physiciens du monde, chercheurs et ingénieurs, se penchent sur telles ou telles questions de cette branche scientifique. Parmi tant d'autres à son essor ont grandement contribué les savants soviétiques Y. Frenkel, L. Landau, V. Ginzburg, A. Choubnikov, N. Bélov, N. Bogolioubov.

Les *solides* sont des corps qui possèdent une certaine rigidité au cisaillement. Généralement, leur structure est cristalline. Les *cristaux* sont caractérisés par une disposition régulière des atomes. Ils présentent une répétition rigoureuse de mêmes éléments de structure ou motif cristallin (atomes, groupes d'atomes, molécules). En plus des corps cristallins il existe dans la nature des solides amorphes qui n'observent pas l'ordre à longue distance caractéristique des cristaux. Par contre, ils présentent un ordre défini dans la disposition des atomes, ce qu'on appelle ordre à courte distance. La différence de structure de ces deux groupes de solides détermine la différence de leurs propriétés physiques.

L'objectif du présent manuel est de donner un exposé systématique des principes de la physique du solide, y compris des notions générales sur la structure des cristaux et des corps amorphes, les méthodes de l'étude de la structure, ainsi que de diverses propriétés (mécaniques, thermiques, électriques, optiques, magnétiques, etc.).

Un des problèmes les plus importants que de nos jours ont à résoudre les savants et les spécialistes, est celui de la création des matériaux à propriétés données à l'avance, y compris telles que la nature n'a pas créé. Il est impossible d'en venir à bout sans l'assimilation profonde et le développement ultérieur de la physique du solide.

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE DES CRISTAUX ET MOYENS DE SA DÉTERMINATION

1.1. Notion de réseau cristallin

Le monde qui nous entoure se compose d'un nombre immense de corps à l'état cristallin, qui possèdent de nombreuses propriétés variées, définies tant par leur structure que par la nature des atomes qui les constituent. Au moins par rapport à certaines de ces propriétés tous les cristaux sont *anisotropes*, i.e. que leurs propriétés dépendent de la direction dans les cristaux.

Les solides cristallins se présentent sous forme de cristaux unitaires isolés ou *monocristaux*, et sous forme de *polycristaux*, associations de cristaux fins à orientation désordonnée, dits *cristallites*, ou, comme on les appelle encore *grains*.

Comme l'ont montré les recherches microscopiques et l'analyse par radiocristallographie, il est rare que les monocristaux réels possèdent une structure parfaite. Dans les cas courants elle constitue une *mosaïque*. Le monocristal tout entier est alors divisé en ce qu'on appelle *blocs de mosaïque*, dont la dimension est d'environ 10^{-6} m. Les blocs de mosaïque sont légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre. Pour des monocristaux différents l'angle de désorientation maximale des normales aux plans des blocs varie de 10-15″ à 10-15′.

Dans les polycristaux la structure des cristallites s'apparente souvent à celle des monocristaux; c'est le cas, par exemple, des cristallites des métaux recristallisés. Les cristallites se fragmentent également en blocs de mosaïque, dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-6} m. La structure de chaque bloc de mosaïque est presque parfaite, mais les blocs se disposent non pas en rangée, mais forment l'un par rapport à l'autre des angles variant de quelques minutes à quelques degrés.

La structure des corps cristallins se distingue par la corrélation de la disposition réciproque des atomes (molécules) à des distances supérieures aux distances interatomiques moyennes. Cette corrélation est conditionnée par l'équilibre de nombreuses forces ou processus qui se déroulent lors de l'interaction des atomes et des couches électroniques à structure particulière. En cet état d'équilibre les atomes (les molécules) se répartissent suivant un ordre en formant une figure symétrique caractéristique du cristal donné.

Les cristaux sont des corps dans lesquels les particules qui les constituent (atomes, molécules) sont disposées suivant une période rigoureuse en formant un motif cristallin géométrique régulier. Chaque corps cristallin se distingue des autres par sa structure atomique. La régularité et la symétrie de la structure rendent les cristaux homogènes et anisotropes. En cristallographie structurale le concept d'*homogénéité* tenant compte de la structure discrète du cristal due à des particules d'une ou de deux sortes, est interprété dans un sens défini. *On dit qu'un cristal est homogène si pour tout point à l'intérieur du cristal il existe un point aux propriétés parfaitement identiques à celles du premier point et se trouvant à une certaine distance de celui-ci.* D'après les

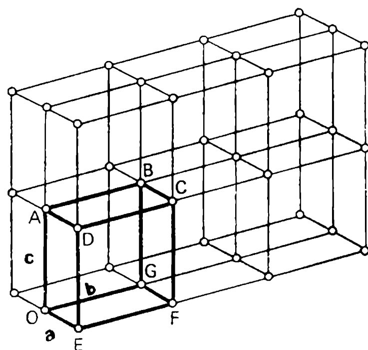


Fig. 1.1. Réseau réticulaire. Les ronds matérialisent les « nœuds » : **points identiques**

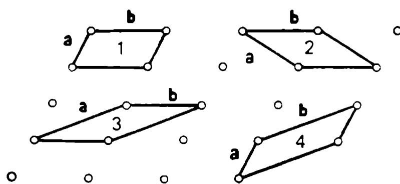


Fig. 1.2. Divers modes (*1-4*) de choix de la maille élémentaire (cas bidi- **mensionnel**)

expériences, pour les cristaux des matériaux inorganiques cette distance est de quelques nanomètres. Insistons que pour l'origine peut être retenu n'importe quel point, dont la liaison avec un atome quelconque n'est pas obligatoire.

En partant du concept d'homogénéité et compte tenu de la structure atomique discrète on peut montrer que les points identiques que nous appellerons nœuds, liés au point initial choisi arbitrairement par trois vecteurs de transfert non coplanaires ou *translations*, forment un *réseau périodique tridimensionnel* qui englobe l'espace tout entier du cristal. Ce nom de réseau est dû au fait que les points identiques d'un cristal peuvent être reliés par un réseau tridimensionnel de lignes droites suivant la figure 1.1. Il convient de distinguer les notions de *structure d'un cristal* et de *réseau spatial.* La structure d'un cristal est une réalité physique. Lorsqu'on en parle, on entend la disposition concrète des particules (par exemple, des centres de masses des atomes) dans l'espace cristallin. Quant au réseau spatial dont le rôle principal se ramène à la reproduction des points identiques pas obligatoirement matériels, ce n'est qu'une construction

géométrique qui facilite la mise en évidence des lois de symétrie de la structure d'un cristal.

Un réseau peut être décrit à l'aide d'un parallélépipède élémentaire qui forme une maille élémentaire (O, A, B, C, D, E, F, G de la figure 1.1) reproduite périodiquement dans l'espace et construite sur trois vecteurs translation non coplanaires, ou transitions unités **a**, **b**, **c** tout court qui, en général, peuvent être choisies par un nombre infini de moyens (fig. 1.2). Les translations s'exercent non pas sur un point quelconque du réseau, mais sur le réseau dans son ensemble. Pour l'origine des trois vecteurs translation on peut choisir un point quelconque. Si un nœud est retenu comme origine, le rayon vecteur **R** d'un autre nœud quelconque du réseau peut se calculer d'après la formule

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \qquad (1.1)$$

où m, n, p sont des nombres exprimés ordinairement en parties des arêtes de la maille et appelés *indices* du nœud donné. D'après l'usage l'ensemble des trois indices s'écrit entre crochets doubles [[mnp]] et s'appelle *symbole du nœud*.

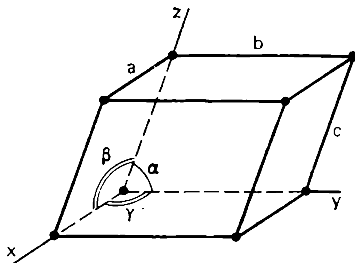


Fig. 1.3. Maille élémentaire de paramètres a, b, c, α, β, γ déterminant le réseau spatial dans son ensemble :
x, y, z, système de coordonnées cristallographique

Dans le cas général, une maille élémentaire est un parallélépipède obliquangle d'arêtes a, b, c et d'angles α $(= \widehat{\mathbf{bc}})$, β $(= \widehat{\mathbf{ca}})$ et γ $(= \widehat{\mathbf{ab}})$ (fig. 1.3). Ces six grandeurs s'appellent *paramètres réticulaires* ou *paramètres cristallins*. Les paramètres a, b, c qui déterminent la dimension de la maille élémentaire sont dits souvent *constantes du réseau*.

Le parallélépipède élémentaire construit sur les translations les plus courtes a, b et c est le *parallélépipède de base du réseau*. Il ne comporte pas de nœuds complémentaires en aucun point à l'intérieur ou à la surface, sauf les sommets ; on l'appelle *maille élémentaire* ou *primitive*. Un parallélépipède de volume élémentaire possède un nœud du réseau. En effet, chaque nœud placé au sommet d'un parallélépipède appartient en même temps à huit parallélépipèdes juxtaposés ; donc, à chaque parallélépipède appartient $^1/_8$ de nœud. Puisqu'un parallélépipède compte huit sommets, il possède donc $^1/_8 \times 8 = 1$ nœud. Nous avons déjà dit qu'une maille élémentaire peut être choisie de façons différentes (voir fig. 1.2) ; or, cela signifie que la maille élémentaire peut être choisie de façon que son volume soit égal à celui de la maille de base et comporte un nœud de réseau, bien que dans ce cas les translations ne soient pas les plus courtes. Ainsi,

sur la figure 1.2 la maille *1* est construite sur les translations *a* et *b* les plus courtes, elle est une maille de base ; alors que pour les mailles *2*, *3* et *4* la translation la plus courte est *b*, la translation *a* ne l'étant déjà plus. Les surfaces des mailles *2*, *3* et *4* sont identiques et égales à celle de la maille de base *1* (la hauteur de tous les parallélogrammes est la même et égale à la distance entre les rangées des nœuds voisines). On montre sans peine que la situation est analogue pour le choix du parallélépipède élémentaire. De la sorte, la propriété de primitivité (un nœud par volume de maille élémentaire) est propre à un nombre infini d'autres mailles. D'après l'usage, la maille primitive ou élémentaire est notée *P*.

Il est parfois plus avantageux de choisir une maille élémentaire, non primitive, mais de volume plus grand. Ceci du fait qu'un parallélépipède primitif peut être obliquangle; par exemple, il est toujours

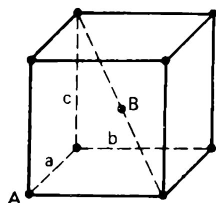


Fig. 1.4. Maille centrée ou maille *J*

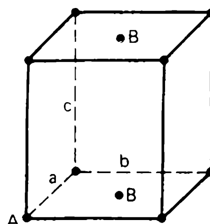


Fig. 1.5. Maille à bases centrées ou maille *C* (face centrée perpendiculaire à l'axe *c*)

plus commode de réaliser les calculs en déterminant la structure du cristal non pas en coordonnées obliquangles (les arêtes de la maille élémentaire sont choisies d'habitude comme axes de coordonnées), mais en un système orthogonal. Il est clair qu'à la différence du système primitif, la maille choisie dans un système orthogonal doit contenir en plus des nœuds aux sommets, des nœuds supplémentaires, et le volume d'une telle maille est plus grand que celui d'une maille primitive. Une maille complexe est caractérisée par les coordonnées des nœuds. L'ensemble de telles coordonnées s'appelle *base* de la maille. Ordinairement, une maille élémentaire multiple est choisie de façon que les nœuds supplémentaires sont centrés soit sur les faces soit dans le volume. Ci-dessus nous donnons la liste des mailles complexes les plus usitées.

Maille centrée (fig. 1.4). Dans une maille *J* le nœud supplémentaire se situe à l'intersection des diagonales principales (nœud *B*). Une telle maille comporte deux nœuds : *A* au sommet de la maille de coordonnées [[000]], et *B*, au centre de la maille, qui n'appartient qu'à elle et dont les coordonnées sont [[$^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$]]. Les coordonnées

sont données en fractions de la période correspondante de la maille: $^1/_2\,a$; $^1/_2 b$; $^1/_2 c$.

La base de la maille: [[000]]; [[$^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$]].

Pour souligner que la maille est centrée en volume on a convenu de l'appeler *maille J*.

Une maille à bases centrées (fig. 1.5) s'appelle *maille C* du fait que la face centrée est perpendiculaire à l'axe *c*. Une maille à bases centrées compte deux nœuds, *A* au sommet de coordonnées [[000]] et *B* à la face *C* de coordonnées [[$^1/_2{}^1/_2$0]]. On voit sans peine qu'à une

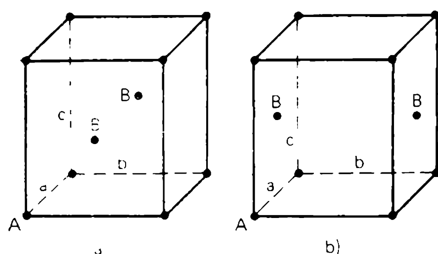


Fig. 1.6. Maille à faces latérales centrées: a) maille *A*; b) maille *B*

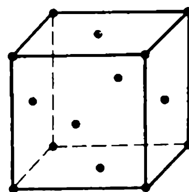


Fig. 1.7. Maille à faces centrées ou maille *F*

face de base n'appartient qu'une moitié du nœud *B*, puisque la deuxième moitié appartient à la maille voisine. Mais comme une maille compte deux faces de base, elle possède $2 \times {}^1/_2 = 1$ nœud.

La base de la maille: [[000]]; [[$^1/_2{}^1/_2$0]].

Maille à faces latérales centrées (fig. 1.6). On en compte deux: maille *A*, à face centrée perpendiculaire à l'axe *a*, et maille *B*, à face centrée perpendiculaire à l'axe *b* (les nœuds supplémentaires se situent aux centres des faces correspondantes). Là encore une maille compte deux nœuds dont les coordonnées sont: nœud *A*: [[000]] et nœud *B*: [[$^1/_2$0$^1/_2$]] ou [[0$^1/_2{}^1/_2$]].

Maille à faces centrées ou maille F (fig. 1.7). Les nœuds supplémentaires se trouvent aux centres des faces. Chaque maille comporte quatre nœuds. Base de la maille: [[000]]; [[0$^1/_2{}^1/_2$]], [[$^1/_2$0$^1/_2$]], [[$^1/_2{}^1/_2$0]].

1.2. Symétrie des cristaux

Dans la nature on tombe souvent sur des cristaux de forme extérieure de polyèdres réguliers, dont les faces et les arêtes identiques se reproduisent périodiquement. On dit alors que le cristal possède une *symétrie*.

Dans le sens plus large la symétrie signifie que les objets ou les phénomènes présentent quelque chose d'invariable par rapport à certaines transformations. Pour les figures géométriques ceci est leur propriété

de contenir des parties égales d'une disposition uniforme. Tournée autour d'un axe quelconque, réfléchie par un point ou un plan la figure peut se confondre avec elle-même. Les opérations de cette sorte portent le nom de *transformations géométriques*, et la figure géométrique d'une telle transformation, *élément de symétrie*. Notons que tout corps, comme toute figure géométrique, peut être envisagé comme un système de points. Dans les transformations géométriques chacune des figures finales possède au moins un point qui ne se déplace pas. Ce point est dit singulier. Dans ce sens les cristaux possèdent une *symétrie ponctuelle*, à la différence de la *symétrie spatiale* caractéristique des réseaux cristallins, dont l'élément principal de symétrie est une translation.

Dans les cristaux le nombre d'éléments de symétrie est limité. On y distingue en tant que figures finies les éléments principaux de symétrie suivants : *plan miroir*, *axe de symétrie de rotation* (simple et miroir), *centre de symétrie* ou *centre d'inversion*.

Le plan miroir correspond à une simple réflexion dans un plan comme dans un miroir. Un tel plan divise le corps en deux parties égales, dont tous les points coïncident lors de la réflexion par ce plan.

L'axe de symétrie de rotation simple est une ligne droite; en tournant autour d'elle à la partie de la circonférence égale à $1/n$, où n est l'ordre de l'axe, la figure s'applique sur elle-même par tous ses points. Ainsi, lorsque la figure possède un axe d'ordre six ($n = 6$), une telle rotation est égale à $^1/_6$ de la circonférence (à 60°). En plus des axes de rotation simples il existe des axes inverses qui combinent la rotation autour d'un axe de $1/n$-ième portion de la circonférence et la réflexion dans le plan lui perpendiculaire.

Le centre de symétrie ou le centre d'inversion est un point singulier à l'intérieur de la figure tel que la figure réfléchie en ce point s'applique sur elle-même, i.e. l'opération d'inversion consiste à réfléchir la figure en ce point ; après cette opération on obtient une figure renversée et invertie.

Les axes de symétrie ne peuvent être que de cinq ordres : un, deux, trois, quatre et six. Pour les cristaux les axes d'ordres cinq, sept et plus grands sont interdits, leur existence étant incompatible avec le concept de réseau cristallin. La démonstration de cette affirmation est donnée dans tout manuel de cristallographie.

Un polyèdre cristallin possède un nombre défini d'éléments de symétrie. Dans le cas général, l'ensemble total des éléments de symétrie, caractéristique de l'objet, s'appelle *classe de symétrie*. Ces classes se distinguent soit par le nombre, soit par la disposition des éléments. L'analyse mathématique de toutes les combinaisons possibles des éléments de symétrie propres aux cristaux a montré que leur nombre est strictement limité, et par suite, le nombre de classes cristallographiques est limité lui aussi. Les résultats d'une telle analyse se ramènent au fait que cinq axes de symétrie (cinq axes de

rotation simples et cinq axes inverses), le plan de symétrie et le centre de symétrie ne peuvent former que 32 classes différentes.

Ainsi, l'étude de la symétrie externe a conduit à établir 32 classes de symétrie. Cette symétrie dépend directement de la structure interne et de la disposition des particules discrètes dans le réseau spatial. En plus des éléments du réseau spatial déjà considérés que sont le plan, les axes et le centre de symétrie, il existe encore un élément de symétrie, la *translation* T qui agit non pas sur un point quelconque du réseau, mais sur le réseau tout entier. Lorsque le réseau se déplace d'une translation, il se confond avec lui-même par tous ses points. La combinaison de la translation avec les éléments de symétrie caractéristiques des cristaux en tant que figures finies, donne de nouvelles formes d'éléments de symétrie: rotation autour de l'axe + translation parallèle le long de l'axe = axe hélicoïdal; réflexion par le plan miroir + translation parallèle le long du plan = plan de réflexion de glissement.

L'action du plan de réflexion de glissement se ramène à la réflexion du point initial dans le plan comme dans le miroir, et simultanément, à sa translation le long du plan d'une grandeur égale à la moitié de la translation $^1/_2\ T$ parallèle au plan.

L'action de l'axe hélicoïdal se ramène à la rotation du point initial autour de l'axe d'une portion de la circonférence égale à $1/n$, où n est l'ordre de l'axe, et à son déplacement simultané le long de l'axe à $(1/n) \times T$. Un tour total de 360° du point initial le déplace le long de l'axe à une distance égale à la translation T.

Les axes hélicoïdaux peuvent être d'ordre deux, trois, quatre et six. Un axe hélicoïdal d'ordre un est équivalent à une translation simple.

La direction de rotation détermine l'orientation *droite* et *gauche des axes hélicoïdaux*. Pour l'axe hélicoïdal droit le déplacement du point le long de cet axe est associé à la rotation dans le sens de l'horloge, et pour l'axe gauche, dans le sens contraire de l'horloge. Une étude microscopique ne rend pas possible la distinction entre les axes hélicoïdaux et les axes de rotation simples par suite des distances interatomiques trop petites. Si les axes hélicoïdaux sont de même nom (droits ou gauches) leur présence dans les cristaux peut être établie d'après les propriétés physiques. Ainsi, il existe dans la nature des cristaux droits et gauches de quartz, de sucre, etc. (fig. 1.8). Certains d'entre eux font tourner le plan de polarisation de la lumière qui les traverse à droite, d'autres, à gauche.

L'étude de tous les cas de symétrie possibles du réseau spatial montre qu'avec les éléments suivants: plans miroirs, axes de rotation simples, centre de symétrie, plans de réflexion de glissement, axes hélicoïdaux droits et gauches, on peut former seulement un nombre borné de groupes spatiaux (groupe spatial: ensemble de tous les éléments de symétrie caractéristique du cristal donné). E. Fedo-

rov (1890), en procédant à une analyse profonde, a établi 230 groupes spatiaux de symétrie, qui forment d'une façon définie 32 classes de symétrie ponctuelle. Pour passer du groupe spatial à la classe

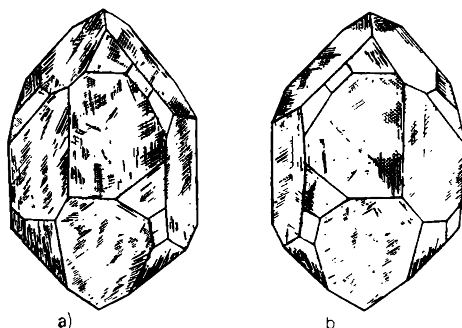


Fig. 1.8. Quartz : a) droit ; b) gauche

de symétrie, il faut que tous les éléments de symétrie du groupe spatial passent par un point et que les axes hélicoïdaux soient de même nom, alors que les plans de réflexion avec glissement sont de plans miroirs.

1.3. Systèmes de coordonnées cristallographiques: 14 réseaux de Bravais

Pour la description analytique des cristaux on utilise en cristallographie le système de coordonnées tridimensionnel choisi suivant la symétrie du cristal. Généralement, les axes de coordonnées coïncident avec les arêtes de la maille élémentaire définie par six paramètres a, b, c, α, β, γ (voir fig. 1.3, *Tableau 1.1*).

Pour choisir les axes cristallographiques il faut s'en tenir aux règles (voir *Tableau 1.1*) adoptées en cristallographie et obligatoires pour tous les chercheurs. Leur observation réduit au minimum l'arbitraire éventuel dans ce domaine. Il ne faut jamais perdre de vue que les indices cristallographiques qui dans un cristal déterminent la position des plans réticulaires et les directions dépendent de la disposition des axes de coordonnées.

Les axes ou les arêtes de la maille élémentaire sont choisis de façon qu'ils coïncident avec les directions réticulaires singulières, et en premier lieu, principales (unitaires pour le cristal donné ; par exemple, pour un prisme hexagonal une telle direction unitaire est l'axe d'ordre six) et soient égaux aux translations les plus courtes dans ces directions. Les directions singulières sont les axes de symétrie ou les normales aux plans de symétrie. S'il n'y a pas de direc-

Tableau 1.1

Systèmes et règles d'établissement cristallographique

Système	Caractéristiques de la maille élémentaire	Règles adoptées de la disposition des axes
Triclinique	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	D'après les arêtes du cristal $C < a < b$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	L'axe y le long de l'axe *2* ou de la normale au plan *m*
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Les axes x, y, z le long des trois axes *2* réciproquement perpendiculaires ou des normales au plan *m*
Tétragonal ou quadratique	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	L'axe *4* ou $\bar{4}$ est l'axe z. Les autres dans le plan xy
Hexagonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$	L'axe *6* ou $\bar{6}$ (l'axe *3* ou $\bar{3}$ dans le système rhomboédrique) est l'axe z. Les autres dans le plan xy
Cubique	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Les axes x, y, z parallèles aux trois axes réciproquement perpendiculaires *4*, ou $\bar{4}$, ou *2*

Tableau 1.2

Réseaux de Bravais

Système	Réseau				
	Elémentaire *P*	A bases centrées *C*	Réseau centré *O*	A faces centrées *F*	Rhomboédrique *R*
Triclinique					
Monoclinique					
Orthorhombique					
Quadratique ou tétragonal					
Hexagonal					
Cubique					

2—0191

tions singulières, les arêtes des mailles sont choisies d'après les rangées du réseau cristallin ou les arêtes du polyèdre cristallin.

Un tel choix des mailles élémentaires permet de ranger tous les cristaux en six systèmes de coordonnées cristallographiques (*Tableau 1.1*). Chaque système réunit les cristaux de même symétrie des mailles élémentaires de leur structure et de même système d'axes de coordonnées.

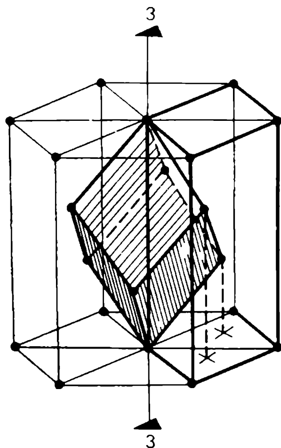


Fig. 1.9. Maille élémentaire doublement centrée en volume du réseau hexagonal (traits gras) et maille rhomboédrique correspondante. Base de la maille hexagonale: [[000]]; [[2/3 1/3 1/3]]; [[1/3 2/3 2/3]]

Dans de nombreux ouvrages de cristallographie didactiques on envisage un septième système rhomboédrique auquel correspond la maille élémentaire rhomboédrique. Or, on voit sans peine (fig. 1.9) que cette maille ne satisfait pas aux règles de choix des axes de coordonnées, elle ne possède ni arête parallèle à la direction singulière principale (unitaire), et, notamment, à l'axe ternaire, ni arêtes parallèles aux directions singulières. Le fait de dégager le système rhomboédrique du système hexagonal est lié à cette circonstance, comme nous le verrons par la suite, que les cristaux hexagonaux et rhomboédriques possèdent des réseaux de Bravais différents (*Tableau 1.2*).

Chaque structure cristalline peut être caractérisée par une collection définie de translations élémentaires. Suivant la relation entre les valeurs et l'orientation réciproque des translations principales *a*, *b*, *c* on obtient des réseaux qui se distinguent l'un de l'autre par leur symétrie. La symétrie de l'espace cristallin délimite le nombre de réseaux éventuels.

En 1848 O. Bravais est parvenu à démontrer mathématiquement qu'il existe en tout 14 types de réseaux de translation qui diffèrent par leur symétrie. Bravais a énoncé trois conditions dont l'observation consécutive permet de choisir une seule parmi le nombre innombrable de mailles élémentaires propre au réseau donné dans son ensemble. Voici ces conditions:

1) le système de la maille retenue doit être le même que celui du réseau tout entier, i.e. sa symétrie doit correspondre à la symétrie de l'ensemble du réseau (la symétrie de la maille doit coïncider au maximum avec la symétrie ponctuelle du cristal);

2) le nombre d'angles droits et de faces égales doit être maximal;

3) lors de l'observation des deux premières conditions le volume de la maille doit être minimal.

De cette façon, dans le cas du choix normal de la maille élémentaire suivant la symétrie externe du cristal (pour règles d'établissement voir *Tableau 1.1*) et de l'observation des trois conditions mentionnées, toute structure cristalline peut être présentée à l'aide de l'un des 14 réseaux de Bravais topologiques différents (*Tableau 1.2*). Parmi ces 14 réseaux six seulement (sept, si l'on tient compte de la maille rhomboédrique) sont primitifs et servent pour distinguer les systèmes cristallographiques. Les huit réseaux restants comportent des nœuds complémentaires, i.e. ce sont des réseaux centrés. Les nœuds « complémentaires » ne peuvent être qu'un, deux ou trois, et ils reposent soit dans le volume du réseau, soit sur les faces.

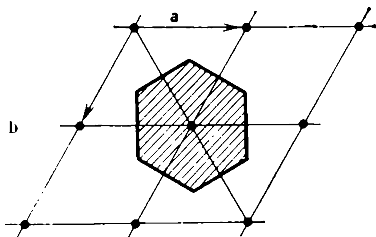
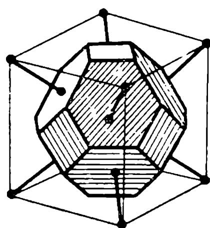


Fig. 1.10. Maille de Wigner-Seitz (hachurée), cas bidimensionnel ;
a et b, vecteurs unités de la translation de la maille de Bravais

Au début du Ch. 1 nous avons montré que la *propriété de primitivité* (présence d'un seul nœud dans le volume d'une maille) de la maille élémentaire principale est propre à un nombre illimité d'autres mailles. On peut donc toujours choisir une maille primitive douée



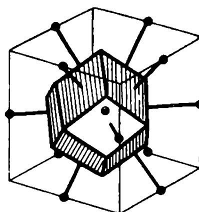


Fig. 1.11. Maille de Wigner-Seitz d'un réseau cubique centré de Bravais. Octaèdre tronqué

Fig. 1.12. Maille de Wigner-Seitz d'un réseau cubique à faces centrées de Bravais. Dodécaèdre rhombique. Le nœud retenu comme initial pour la construction se trouve au centre de la face

d'une symétrie totale du réseau de Bravais. Y. Wigner et F. Seitz ont proposé une méthode pour construire de telles mailles. A cet effet un nœud de réseau de Bravais choisi arbitrairement (fig. 1.10-1.12) est relié par des lignes droites aux nœuds équivalents les plus proches ; puis on mène des plans perpendiculaires à ces droites et passant par leur milieu. Il en résulte un domaine fermé de l'espace de centre au nœud retenu, domaine dont tous les points sont plus

proches du nœud considéré que d'autres nœuds quelconques du réseau. Le volume de la maille de Wigner-Seitz est égal à celui de la maille primitive principale établie sur les translations les plus proches du réseau.

1.4. Indices cristallographiques des droites et plans réticulaires

En cristallographie il est d'usage de faire passer les plans et les droites par les nœuds du réseau spatial, d'où les termes de « plans réticulaires » et « droites réticulaires ». Dans ce qui suit nous nous intéresserons seulement à de tels plans et droites.

Plans réticulaires. Tout plan qui passe par trois nœuds du réseau non alignés contient tout un réseau de nœuds. Le système de plans réticulaires parallèles situés à la même distance interréticulaire d l'un de l'autre forme une famille de plans. Il existe un nombre infini de moyens pour représenter un réseau spatial par des familles des plans réticulaires.

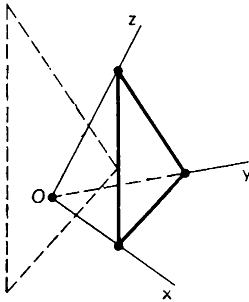


Fig. 1.13. Détermination des indices de la famille des plans réticulaires

Pour caractériser la position d'une telle famille dans l'espace il faut donner l'orientation de l'un des plans de la famille par rapport aux axes de coordonnées cristallographiques retenus et indiquer la distance interréticulaire. Cette circonstance permet de déterminer la position des plans à l'aide d'un langage abrégé des indices cristallographiques.

Choisissons comme système de coordonnées cartésien général (affine) les arêtes de la maille primitive. Menons dans le réseau spatial un plan passant par les nœuds marqués sur les axes de coordonnées par des points (fig. 1.13). Dans le système de coordonnées retenu un tel plan est exprimé par une équation du premier degré :

$$Ax + By + Cz + D = 0. \qquad (1.2)$$

Par l'origine des coordonnées O passe le plan parallèle au plan initial, qui dans le sens de translation lui est identique. L'équation de ce plan est de la forme:

$$Ax + By + Cz = 0. \qquad (1.3)$$

Prenons sur ce plan deux nœuds de coordonnées

$$x_1 = m_1a; \quad y_1 = n_1b; \quad z_1 = p_1c; \quad x_2 = m_2a; \quad y_2 = n_2b; \quad z_2 = p_2c,$$

où m_1, n_1, p_1, m_2, n_2, p_2 sont des nombres entiers ; a, b, c, les paramètres de la maille élémentaire. Il est clair que les coordonnées des

nœuds doivent satisfaire à l'équation (1.3):

$$Aam_1 + Bbn_1 + Ccp_1 = 0; \quad Aam_2 + Bbn_2 + Ccp_2 = 0.$$

D'après la théorie des équations linéaires, dans ce cas Aa, Bb et Cc doivent être déterminés à facteur général t près:

$$Aa : Bb : Cc = \begin{vmatrix} n_1 p_1 \\ n_2 p_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} p_1 m_1 \\ p_2 m_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} m_1 n_1 \\ m_2 n_2 \end{vmatrix} = ht : kt : lt. \tag{1.4}$$

Puisque m, n, p sont des entiers, chacun des déterminants est également un entier; donc, h, k, l sont trois entiers premiers entre eux. Si maintenant au lieu des facteurs A, B, C on porte dans l'équation (1.3) leurs valeurs calculées d'après (1.4), l'équation du plan passant par l'origine devient:

$$hx + ky + lz = 0, \tag{1.5}$$

où $x = x/a$; $y = y/b$; $z = z/c$, i.e. que le long de chaque axe les unités sont différentes et égales aux translations que sont les arêtes de la maille élémentaire. L'équation de tout plan passant par l'origine s'écrit de la façon suivante:

$$hx + ky + lz = t, \tag{1.6}$$

où t est toujours un entier. Pour un plan passant par l'origine $t = 0$, et pour un plan le plus proche de l'origine, $t = 1$.

Trois nombres irréductibles premiers entre eux h, k, l caractérisent une famille entière des plans réticulaires parallèles. On les appelle *indices de Miller*. Si ces indices sont écrits de suite et placés entre parenthèses (hkl), on les appelle *symbole du plan*. Si le symbole s'écrit sous la forme $(h\bar{k}l)$ ou $(\bar{h}kl)$, cela signifie que l'indice correspondant doit être pris avec le signe moins.

Les grandeurs h, k, l sont inversement proportionnelles aux segments coupés sur les axes de coordonnées par le plan retenu.

Si pour $t = 1$ l'équation (1.6) s'écrit comme une équation d'un plan aux segments

$$\frac{x}{(a/h)} + \frac{y}{(b/k)} + \frac{z}{(c/l)} = 1, \tag{1.7}$$

alors, comme le montre (1.7), le plan (hkl) le plus proche de l'origine des coordonnées coupe aux axes x, y, z les segments respectivement égaux à a/h, b/k et c/l; or, ceci signifie que le système de plans parallèles coupe les côtés a, b et c de la maille élémentaire respectivement en h, k et l parties. Plus même, dans le cas de la maille élémentaire le système de plans parallèles (hkl) divise les diagonales des faces de la maille (ab), (bc) et (ca) en $h + k$, $k + l$ et $l + h$ parties respectivement, et la diagonale principale, en $h + k + l$ parties. La figure 1.14 donne un exemple de telle division d'une maille bidimensionnelle par un système de plans parallèles du type (430).

Le cas des *réseaux multiples*, i.e. des réseaux à base, est quelque peu différent.

Un réseau multiple peut être envisagé comme composé de plusieurs réseaux primitifs identiques réciproquement parallèles, emboîtés l'un dans l'autre. Le nombre de ces réseaux primitifs est égal au nombre de nœuds que compte une maille non primitive (au nombre de nœuds qui déterminent la base du réseau multiple), alors que leurs nœuds initiaux se trouvent aux nœuds d'un réseau non primitif. Ainsi, la maille élémentaire centrée en volume peut être considérée comme composée de deux mailles primitives identiques réciproquement parallèles, emboîtées l'une dans l'autre avec décalage égal à la mi-diagonale principale (fig. 1.15).

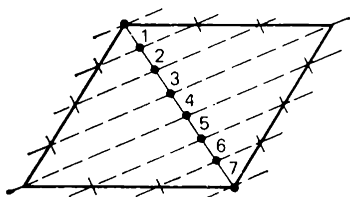


Fig. 1.14. Division du parallélogramme élémentaire par des plans (430) (lignes interrompues). Les numéros indiqués sont les distances entre les plans depuis le début de la maille le long de la diagonale ($h + k = 4 + 3 = 7$).

Si la maille est centrée en volume, lorsque la somme $h + k + l = 2n$, où n est un entier, est paire, sa diagonale principale est divisée par des plans réticulaires successifs de la famille (hkl) en $h + k + l$ parties ; mais si la somme $h + k + l = 2n + 1$ est impaire, la diagonale est divisée en $2(h + k + l)$ parties ou distances interréticulaires, alors que les axes de la maille élémentaire, pour une somme impaire $h + k + l$, sont sectionnés en segments $a/(2h)$, $b/(2k)$, $c/(2l)$. Pour les autres cas des mailles centrées la situation est analogue et le problème du nombre de sections doit être résolu pour chaque cas concret. La question du nombre de sections des axes d'une maille élémentaire par les plans réticulaires de la famille (hkl) présente de l'intérêt pour la résolution de nombreux problèmes de la physique du solide, par exemple, pour l'étude de la propagation des ondes dans un solide.

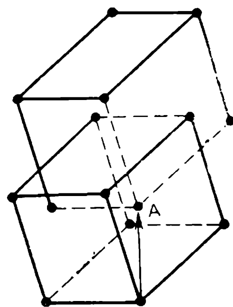


Fig. 1.15. Deux mailles élémentaires primitives construites sur la base d'une maille centrée complexe

Comme nous l'avons déjà dit, une famille des plans parallèles est désignée par le symbole (hkl). Dans la littérature scientifique il existe également une notation qui indique non seulement la famille des plans, mais aussi toutes les autres familles équivalentes en vertu de la symétrie. Ainsi, dans un cristal cubique les plans (110), (101), (011) sont équivalents. L'ensemble de tels

plans équivalents est désigné par le symbole $\{110\}$, ou, dans le cas général, $\{hkl\}$.

Pour déterminer la position des plans, ainsi que pour déterminer leurs familles symétriquement équivalentes, on utilise dans les cristaux hexagonaux un système non pas de trois, mais de quatre axes de coordonnées, en affectant à chaque plan un quatrième indice i qui s'écrit à la troisième place; le symbole de la famille devient

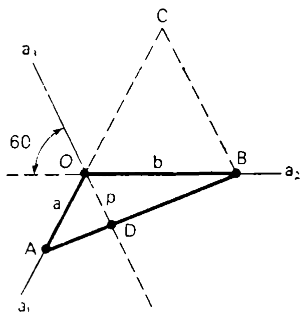


Fig. 1.16. Déduction de la relation entre l'indice quatre i et les indices h et k

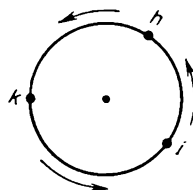


Fig. 1.17. Détermination des plans équivalents par permutation cyclique

alors $(hkil)$. Le quatrième axe auxiliaire a_3 est introduit dans le plan perpendiculaire à l'axe c selon la figure 1.16. La droite AB est la trace du plan (hkl); $OD = p$ est le segment divisé par le plan (hkl) sur l'axe a_3: $OC = BC = b$. La similitude des ΔABC et ΔADO entraîne:

$$-\frac{1}{p}=\frac{a+b}{ab}; \quad -\frac{1}{p}=\frac{1}{a}+\frac{1}{b}; \quad \frac{1}{p}=-i; \quad \frac{1}{a}=h; \quad \frac{1}{b}=k,$$

$$h+k+i=0. \tag{1.8}$$

La méthode des quatre indices est commode du fait qu'elle permet de déterminer d'emblée les plans équivalents du cristal hexagonal, ce qui est plutôt difficile dans le cas du système à trois indices.

Exemple. Supposons qu'il nous fasse établir tous les plans équivalents du type (213). Ecrivons le plan (213) dans le système de quatre indices $i = -(2+1) = \bar{3}$; alors, (213) s'écrit $(21\bar{3}3)$. Utilisant ensuite la permutation cyclique (voir fig. 1.17) il est facile d'écrire tous les autres plans:

$$\begin{vmatrix} h & k & i & l \\ k & i & h & l \\ i & h & k & l \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 2 & 1 & \bar{3} & 3 \\ 1 & \bar{3} & 2 & 3 \\ \bar{3} & 2 & 1 & 3 \end{vmatrix}.$$

En biffant la troisième colonne nous passons immédiatement à l'idée des plans équivalents dans un système à trois indices.

Dans les cristaux hexagonaux, le plan perpendiculaire à l'axe *c* qui est le plan de base, est la base d'un prisme hexagonal (fig. 1.18) à indices (0001). Les plans parallèles aux faces latérales du prisme ont les indices (10$\bar{1}$0) ; (0$\bar{1}$10) ; ($\bar{1}$100) ; ($\bar{1}$010) ; (01$\bar{1}$0) ; (1$\bar{1}$00).

Droites réticulaires. Construisons dans le réseau spatial le système de coordonnées cristallographiques *xyz* et menons par l'origine une droite réticulaire (fig. 1.19). Le long de cette droite. à des

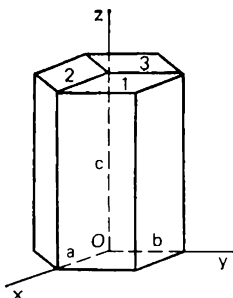


Fig. 1.18. Trois mailles hexagonales élémentaires forment un prisme hexagonal. Les indices du plan de la base : (0001)

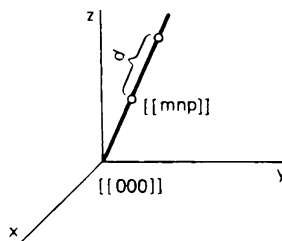


Fig. 1.19. Droite réticulaire [[*m n p*]] caractéristique de la famille des droites réticulaires parallèles

distances égales à la période *d* reposent les nœuds identiques. Soit [[*mnp*]] le symbole du nœud le plus proche de l'origine. On voit que ce nœud avec le nœud [[000]] détermine la direction de la droite qui passe par l'origine des coordonnées.

Le symbole du nœud [[*mnp*]] est considéré comme symbole d'une droite ; on l'écrit entre crochets [*mnp*], où les entiers *m*, *n*, *p* sont les indices de la droite. Le symbole [*mnp*] caractérise toute une famille de droites réticulaires parallèles, puisque dans les cristaux de telles directions sont identiques. Là encore pour insister qu'il s'agit d'un ensemble de droites réticulaires symétriques équivalentes on introduit la notation ⟨*mnp*⟩. Par exemple, dans les cristaux cubiques les directions des axes de coordonnées [100], [010], [$\bar{1}$00], [001], [0$\bar{1}$0], [00$\bar{1}$] sont équivalentes en vertu de la symétrie : aussi, cet ensemble est-il noté par un seul symbole ⟨100⟩. L'ensemble des directions des normales aux plans équivalents [111], [$\bar{1}$11], [1$\bar{1}$1], [11$\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}$1], [$\bar{1}$1$\bar{1}$], [1$\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] de la famille {111} dans les cristaux cubiques est noté ⟨111⟩ qui indique que toutes les directions de ce type sont symétriquement équivalentes.

1.5. Réseau réciproque

Dans l'analyse de nombreux phénomènes de la physique du solide (diffraction, mouvement des électrons dans un champ potentiel périodique, diffusion des phonons) liés à la disposition périodique des

particules discrètes, il est très utile de recourir au *réseau réciproque* qui présente un grand intérêt. Ce n'est pas un réseau au sens que nous lui prêtons en déterminant le réseau spatial d'un cristal (voir 1.1). Il n'existe pas dans un cristal réel et présente une abstraction commode qui rend possible la description mathématique assez simple et exacte des conditions dans lesquelles tel ou tel phénomène se déroule au sein d'un cristal solide.

Entre les paramètres d'un réseau direct ordinaire construit sur les vecteurs translations **a**, **b**, **c** et les paramètres du réseau réciproque il existe une liaison parfaitement définie. Pour l'établir menons un plan (hkl), le plus proche de l'origine xyz (fig. 1.20), qui, comme nous le savons déjà, coupe sur les axes x, y, z les segments a/h, b/k et c/l respectivement (ici a, b, c sont les paramètres de la maille élémentaire).

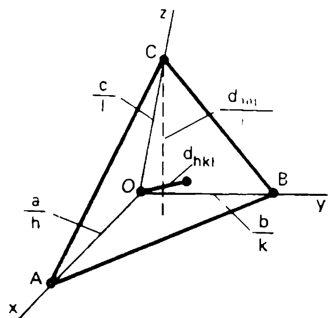


Fig. 1.20. Déduction de la relation entre les paramètres des réseaux direct et réciproque

Le plan (hkl) avec les trois plans de coordonnées (100), (010) et (001) forme le tétraèdre $AOBC$. Si l'aire des faces triangulaires du tétraèdre est représentée par les vecteurs respectifs **S**, alors d'après le théorème du calcul vectoriel qui affirme que le vecteur d'une surface fermée est nul, nous pouvons écrire:

$$\mathbf{S}_{\Delta(hkl)} = \mathbf{S}_{\Delta(100)} + \mathbf{S}_{\Delta(010)} + \mathbf{S}_{\Delta(001)}. \qquad (1.9)$$

Les aires peuvent se calculer d'après la formule du volume d'un tétraèdre v: $v = {}^1/_3 SH$, d'où

$$S = 3v/H, \qquad (1.10)$$

où H est la hauteur du tétraèdre. La hauteur abaissée du sommet O sur le plan (hkl) est égale à la distance interréticulaire d_{hkl}. D'après les règles de la division des axes de la maille élémentaire par des plans réticulaires parallèles consécutifs de la famille, la hauteur abaissée du sommet A sur le plan des coordonnées (100) est égale à d_{100}/h ; la hauteur abaissée du sommet B sur le plan des coordonnées (010), à d_{010}/k ; et la hauteur abaissée du sommet C sur le plan (001), à d_{001}/l. Alors, on tire de (1.9) et (1.10) que

$$\mathbf{H} = \frac{1}{d_{hkl}} = h\frac{1}{d_{100}} + k\frac{1}{d_{010}} + l\frac{1}{d_{001}} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \qquad (1.11)$$

où **a***, **b***, **c*** sont les vecteurs axiaux du réseau réciproque.

En remplaçant dans le deuxième membre de l'expression (1.9) les aires des faces triangulaires par les produits vectoriels correspondants,

on obtient

$$\frac{3\mathbf{v}}{d_{hkl}}=\frac{1}{2}\left[\frac{\mathbf{b}}{k}\frac{\mathbf{c}}{l}\right]+\frac{1}{2}\left[\frac{\mathbf{c}}{l}\frac{\mathbf{a}}{h}\right]+\frac{1}{2}\left[\frac{\mathbf{a}}{h}\frac{\mathbf{b}}{k}\right],$$

$$\frac{6\mathbf{v}}{d_{hkl}}=\frac{[\mathbf{bc}]}{kl}+\frac{[\mathbf{ca}]}{lh}+\frac{[\mathbf{ab}]}{hk}.$$

Puisque $6\,v=\mathbf{a}\,[\mathbf{bc}]\,(hkl)=V_m'(hkl)$, où V_m est le volume de la maille élémentaire construite sur les vecteurs **a**, **b**, **c**, il vient

$$\frac{1}{d_{hkl}}=h\frac{[\mathbf{bc}]}{V_m}+k\frac{[\mathbf{ca}]}{V_m}+l\frac{[\mathbf{ab}]}{V_m}. \tag{1.12}$$

En comparant l'expression (1.11) avec (1.12) on trouve que

$$\mathbf{a}^*=\frac{1}{d_{100}}=\frac{[\mathbf{bc}]}{V_m};\quad \mathbf{b}^*=\frac{1}{d_{010}}=\frac{[\mathbf{ca}]}{V_m};\quad \mathbf{c}^*=\frac{1}{d_{001}}=\frac{[\mathbf{ab}]}{V_m}. \tag{1.13}$$

Etant donné que $(\mathbf{a}\,[\mathbf{bc}])=(\mathbf{b}\,[\mathbf{ca}])=(\mathbf{c}\,[\mathbf{ab}])=V_m$, les produits scalaires

$$(\mathbf{aa}^*)=(\mathbf{bb}^*)=(\mathbf{cc}^*)=1.$$

$$(\mathbf{bc}^*)=(\mathbf{b}^*\mathbf{c})=(\mathbf{ca}^*)=(\mathbf{c}^*\mathbf{a})=(\mathbf{ab}^*)=(\mathbf{a}^*\mathbf{b})=0. \tag{1.14}$$

Les six dernières équations de l'expression (1.14) suggèrent les règles de construction du réseau réciproque : notamment, dans la construction, les vecteurs **a***, **b***, **c*** sont perpendiculaires réciproquement aux paires des vecteurs **b** et **c**, **c** et **a**, **a** et **b** : inversement, les vecteurs **a**, **b**, **c** sont perpendiculaires aux paires des vecteurs **b*** et **c***, **c*** et **a***, **a*** et **b***.

Les vecteurs du réseau direct sont liés à ceux du réseau réciproque par des formules analogues :

$$\mathbf{a}=[\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*]/V^*;\quad \mathbf{b}=[\mathbf{c}^*\mathbf{a}^*]/V^*;\quad \mathbf{c}=[\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*]/V^*, \tag{1.15}$$

où V^* est le volume de la maille élémentaire du réseau réciproque.

Calculons le produit scalaire de (1.13) par **a**. Utilisons les expressions (1.13) et (1.15) ; si l'on tient compte des relations (1.14), on obtient

$$(\mathbf{aa}^*)=\frac{[\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*]}{V^*}\frac{[\mathbf{bc}]}{V_m}=1.$$

Puisque

$$[\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*]\,[\mathbf{bc}]=\begin{vmatrix}(\mathbf{b}^*\mathbf{b}) & (\mathbf{b}^*\mathbf{c})\\ (\mathbf{c}^*\mathbf{b}) & (\mathbf{c}^*\mathbf{c})\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{vmatrix}=1,$$

on a

$$V^*=1/V_m.$$

Les résultats obtenus entraînent que les *réseaux direct et réciproque sont mutuellement conjugués.* Le réseau réciproque du réseau réciproque est tout simplement le réseau direct initial. Chaque nœud

$[[hkl]]^*$ du réseau réciproque correspond à la famille des plans parallèles (hkl) du réseau direct. Il faut tenir compte qu'en cristallographie le réseau réciproque est construit conformément au réseau de Bravais concret et présente lui-même un réseau de Bravais. Ainsi, pour une maille cubique simple le réseau réciproque est le réseau décrit par une maille élémentaire cubique simple de face $1/a$, où a est le paramètre de la maille directe. Le réseau réciproque du réseau à faces centrées est un réseau centré, et le réseau réciproque à faces centrées correspond au réseau centré. Le vecteur du réseau réciproque $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ est perpendiculaire au plan (hkl) et vaut en module $1/d_{hkl}$, où d_{hkl} est la distance interréticulaire du système des plans équivalents $\{hkl\}$ du réseau direct. Cette grandeur se calcule d'après la formule très utile obtenue à partir de (1.11):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2\mathbf{a}^{*2} + k^2\mathbf{b}^{*2} + l^2\mathbf{c}^{*2} + 2hk(\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*) + 2hl(\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*) + 2kl(\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*), \quad (1.16)$$

où les expressions entre parenthèses sont des produits scalaires des vecteurs respectifs du réseau réciproque. Pour le calcul des produits scalaires il est commode et simple d'utiliser l'écriture:

$$(\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*) = \frac{1}{V_m^2}([\mathbf{bc}][\mathbf{ca}]) = \frac{1}{V_m^2}\begin{vmatrix} (\mathbf{bc}) & (\mathbf{ba}) \\ c^2 & (\mathbf{ca}) \end{vmatrix} = \frac{1}{V_m^2}\begin{vmatrix} bc\cos\alpha & ba\cos\gamma \\ c^2 & ca\cos\beta \end{vmatrix} = \frac{abc^2}{V_m^2}\begin{vmatrix} \cos\alpha & \cos\gamma \\ 1 & \cos\beta \end{vmatrix} = \frac{abc^2}{V_m^2}(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma),$$

où α, β, γ sont les angles entre les translations correspondantes $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$.

Pour les mailles rectangulaires $a^* = 1/a$; $b^* = 1/b$; $c^* = 1/c$ et $(\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*) = (\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*) = (\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*) = 0$; alors,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1.17)$$

Pour les mailles cubiques $a = b = c$; donc, le carré de la valeur inverse de la distance réticulaire

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (1.18)$$

L'utilisation de (1.16) permet d'obtenir l'expression de $1/d_{hkl}^2$ pour les mailles de tous les systèmes. Le volume d'une maille élémentaire se calcule dans le cas général d'après les formules connues de la géo-

métrie analytique

$$V_m = abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma},$$

$$V^* = a^*b^*c^*\sqrt{1-\cos^2\alpha^*-\cos^2\beta^*-\cos^2\gamma^*+2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*}. \quad (1.19)$$

Ici $\alpha^* = (\widehat{\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*})$; $\beta^* = (\widehat{\mathbf{c}^*\mathbf{a}^*})$; $\gamma^* = (\widehat{\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*})$ sont les angles entre les vecteurs du réseau réciproque :

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma};$$

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma}; \quad (1.20)$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}.$$

1.6. Empilements compacts des sphères. Exemples des structures cristallines

De nombreux solides cristallins sont constitués soit d'atomes neutres (atomes des éléments nobles), soit d'ions à charge positive et négative. Les atomes et les ions de la plupart des éléments chimiques possèdent une symétrie sphérique.

Si les atomes et les ions sont représentés comme des sphères solides incompressibles extrêmement petites sollicitées par des forces d'attraction et de répulsion mutuelles, les particularités de la plupart des structures cristallines peuvent être comprises par convention en les considérant comme un empilement spatial de telles sphères. On admet que les sphères soient rangées de façon que l'empilement possède une grande symétrie et soit très compact. Dans les cas courants, pour construire des empilements compacts spatiaux on part d'une couche compacte plane de sphères. L'empilement de sphères le plus compact de même rayon sur un plan est représenté sur la figure 1.21.

Dans une couche plane (fig. 1.21) chaque sphère, par exemple *A*, est entourée de six autres sphères et, respectivement, par six cavités triangulaires ou interstices, et chaque interstice est entouré de trois sphères (type *B* ou *C*) en appartenant ainsi à $^1/_3$ à chacune de ces dernières. Il s'ensuit qu'à chaque sphère revient $6 \times {}^1/_3 = 2$ interstices. Les empilements spatiaux compacts s'obtiennent à partir des empilements plans rangés de façon que les sphères de la couche sus-jacente épousent les cavités triangulaires de la couche sous-jacente. Puisque les cavités triangulaires d'une couche plane sont deux fois plus nombreuses que les sphères (par sphère), la couche suivante

par rapport à la couche sous-jacente peut être orientée de deux façons, notamment, les sphères de la couche supérieure peuvent se situer soit dans les interstices de la couche inférieure désignée sur la figure 1.21 par la lettre *B*, soit dans les interstices désignés par la lettre *C*. Cette situation se présente avec l'empilement de chaque couche successive. Il s'ensuit qu'on peut construire un nombre illimité d'empilements compacts, dont chacun posséderait la même densité de remplissage de l'espace par les sphères, égale à 74,05 %. Pourtant, parmi le grand nombre de structures cristallines étudiées

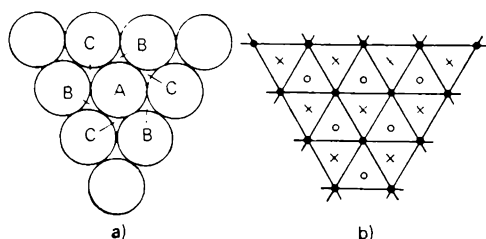


Fig. 1.21. Couche plane de sphères de même rayon (*a*). La même couche présentée sous la forme du réseau (*b*) dont les nœuds sont les centres des sphères *A*, *B* et *C*, centres des cavités triangulaires formées par les sphères *A*

le nombre d'empilements s'est avéré limité. Le plus souvent on trouve des empilements hexagonaux compacts (à deux couches) et cubiques compacts (à trois couches).

Pour les obtenir revenons à la figure 1.21, où une couche plane de sphères est également représentée sous la forme d'un réseau dont les nœuds sont constitués par les centres des sphères du type *A* (points noirs) ; les centres des cavités triangulaires sont désignés par des croix (cavités *B*) et des ronds (cavités *C*). Appelons couche *A* la couche initiale de sphères du type *A*.

Dans le cas d'un empilement hexagonal plaçons sur la couche initiale *A* une deuxième couche de façon que les projections des nœuds du réseau de celle-ci prennent les positions *B* (couche *B*), situons la troisième couche suivante de façon que les projections des nœuds de son réseau viennent de nouveau en position *A* (couche *A*). En poursuivant cet empilage on aboutit à l'empilement où les couches alternent soit dans l'ordre *ABABABAB*, etc., soit dans l'ordre *ACACACAC*, etc., conformément aux deux possibilités équivalentes de l'empilage de la couche successive : chaque fois après la couche *A*, dans les cavités triangulaires *B* ou dans les cavités triangulaires *C*. La figure 1.22 représente la disposition relative des sphères d'un empilement hexagonal compact. Dans les empilements compacts les couches se disposent perpendiculairement à la direction [0001] (perpendiculairement à l'axe *c* d'une maille).

Les couches d'un empilement cubique alternent dans l'ordre

$ABCABCABC$, etc., et se disposent perpendiculairement à la direction [111] suivant une structure cubique à faces centrées (fig. 1.23).

En utilisant les empilements compacts spatiaux comme modèles des structures cristallines il importe de connaître le nombre et le type des cavités qui entourent chaque sphère. Si dans un plan à chaque sphère reviennent deux interstices triangulaires, dans un assemblage compact spatial chaque sphère est entourée de cavités plus grandes suivant les dimensions ; ces cavités peuvent être de deux types, *tétraédriques* ou *octaédriques*. Ce nom est dû à la forme géométrique de la figure formée par les sphères autour de la cavité.

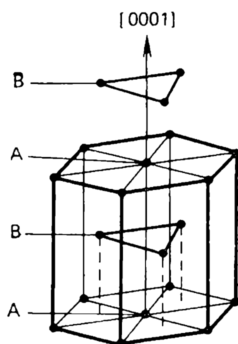


Fig. 1.22. Empilement hexagonal compact. La couche du type *B* est tournée de 60° par rapport aux couches du type *A*

Si la cavité triangulaire d'un plan est couverte d'en haut par une sphère de la couche suivante, on obtient une cavité entourée de quatre sphères. Une telle cavité ou interstice est dite tétraédrique (fig. 1.24).

Si une cavité triangulaire est couverte d'en haut non pas d'une sphère, mais d'un triangle de sphères tourné par rapport à la couche inférieure d'un angle de 60°, on obtient une cavité formée de six

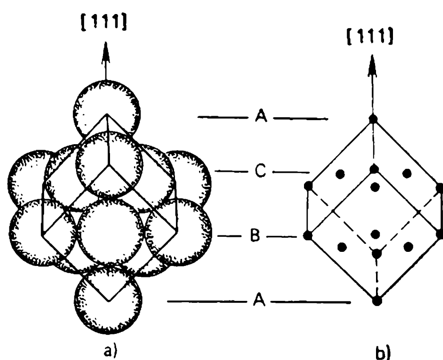


Fig. 1.23. Sphères à empilement compact dans un empilement cubique (*a*). Maille cubique élémentaire à faces centrées (*b*)

sphères, dite octaédrique (reliant par des droites les centres de six sphères on obtient un octaèdre). Là encore les interstices se calculent par rapport à une sphère. Dans un empilement compact le nombre d'interstices tétraédriques est deux fois plus grand que celui des interstices octaédriques. En effet, chaque interstice octaédrique est formé de six sphères, chaque sphère est entourée de six cavités octaé-

driques, puisque la superposition de la couche sus-jacente forme trois interstices octaédriques et trois interstices octaédriques sont formés entre la couche examinée et la couche sous-jacente. Ainsi, chaque cavité de ce type appartient à une sphère à $^1/_6$; donc une sphère compte $6 \times {}^1/_6 = 1$ interstice octaédrique. On peut montrer

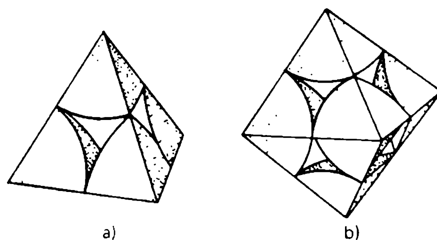


Fig. 1.24. Quatre sphères forment un « trou » tétraédrique (*a*). Six sphères forment un « trou » octaédrique (*b*)

que si chaque sphère est entourée de huit interstices tétraédriques, alors chaque interstice tétraédrique est formé de quatre sphères. Il s'ensuit que chaque sphère compte $8 \times {}^1/_4 = 2$ interstices tétraédriques. Si dans les cavités entre les sphères principales de rayon R on place des sphères jointives d'un plus petit diamètre, les cavités tétraédriques peuvent alors loger une sphère de diamètre égal à 0,45 R, et les cavités octaédriques, une sphère de diamètre égal à 0,828 R.

Les empilements compacts sont à la base des structures de la plupart des solides cristallins. Du point de vue d'un empilement compact la description est la plus simple dans le cas des structures des sulfures et des halogénures, où la base de l'empilement est constituée de gros anions d'oxygène, de soufre et d'halogènes, alors que les cations qui entrent dans la formule du cristal se répartissent dans les cavités d'après un motif symétrique défini. Les cristaux isolés se distinguent par le type d'empilement compact, le genre et le nombre de cavités meublées par les cations, le motif qui régit la sélection entre les cavités meublées et non.

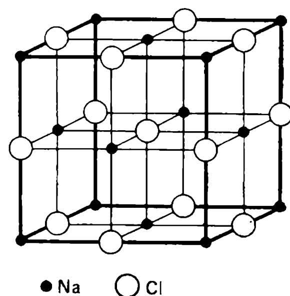


Fig. 1.25. Structure de NaCl (sel gemme)

Voici les exemples des structures cristallines décrites dans le cadre d'un empilement compact.

Structure du sel gemme NaCl (fig. 1.25). Les gros anions Cl forment un empilement compact cubique où toutes les cavités octaé-

driques sont occupées par les cations Na, toutes les cavités tétraédriques ne sont pas complètement meublées. Le réseau de NaCl peut être envisagé comme un ensemble de deux structures à faces centrées dont chacune contient les ions de même signe.

Le paramètre de la maille de NaCl $a = 0{,}282$ nm. Notons que l'une des caractéristiques les plus importantes de toute structure est le *nombre de coordination* ou *coordinance. Il est égal au nombre de voisins les plus proches qui entourent l'atome donné.* Dans la structure de NaCl $z = 6$, chaque atome de chlore est entouré de six ions Na, et chaque ion Na de six ions Cl.

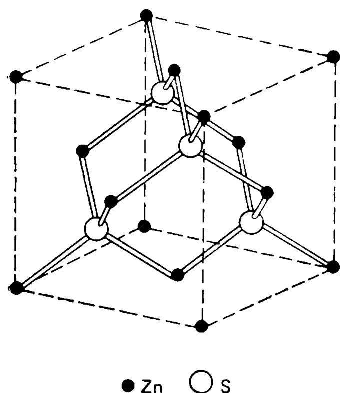


Fig. 1.26. Structure de ZnS (sphalérite)

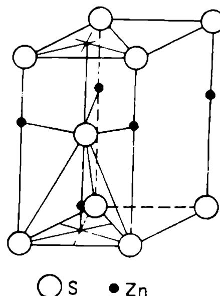


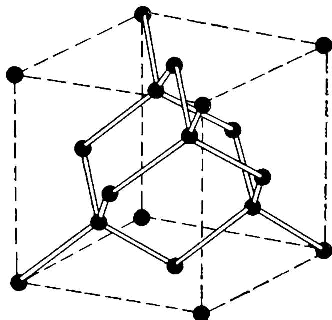
Fig. 1.27. Structure de ZnS (wurtzite)

Structure de ZnS (fig. 1.26, 1.27). D'après la structure de ZnS cristallisent de nombreuses combinaisons binaires (GaAs, InSb, ZnO). Du point de vue d'un empilement compact toute structure peut être présentée comme composée d'octaèdres et d'un double nombre de tétraèdres, ces derniers pouvant être de deux sortes: une de leurs moitiés est tournée vers le haut dans le sens de l'axe ternaire perpendiculaire aux couches à empilement compact, et l'autre est tournée vers le bas. En peuplant une moitié de tétraèdres par des cations on obtient le type structural ZnS. Les structures de ce type se distinguent par leur polarité due aux deux extrémités non équivalentes des axes ternaires, dont l'une correspond à la base du tétraèdre et l'autre, à son sommet.

Dans la nature on rencontre ZnS sous forme de deux modifications: 1) la blende ou sulfure de zinc ; sa base est à empilement cubique des anions S, dont une moitié des cavités tétraédriques est remplie par les cations Zn. La structure de la blende compte quatre axes polaires conformément aux quatre axes ternaires, dirigés le long des

diagonales principales du cube ; 2) la modification hexagonale de ZnS ou wurtzite possède à sa base un empilement hexagonal des anions S. La wurtzite possède un axe polaire, un axe ternaire dirigé le long de l'axe *c* de la maille hexagonale.

Structure du diamant (fig. 1.28). Les semi-conducteurs Si et Ge cristallisent d'après cette structure. C'est un exemple de structure à empilement non compact à coordinance égale à 4. Chaque atome de carbone est entouré de quatre autres atomes de carbone, qui forment un tétraèdre. Bien que la cristallisation des corps d'après le type d'empilement compact assure un certain gain d'énergie, la tendance des atomes de carbone, tout comme de Si et Ge, à former des liaisons orientées est si forte que dans l'ensemble la structure du diamant s'avère plus avantageuse. De larges « canaux » orientés suivant ⟨110⟩ présentent un trait particulier. Leur présence peut expliquer, plusieurs phénomènes intéressants dont ces structures sont le siège, par exemple, la *canalisation des particules accélérées*, les particules qui se déplacent le long des canaux pénètrent à une profondeur plus grande dans un solide que celles qui se déplacent dans une direction arbitraire.


Fig. 1.28. Structure du diamant

On dit généralement que la structure du diamant est identique à la structure de la blende, si on y remplace les atomes de Zn et de S par les atomes de carbone. N. Bélov a proposé de décrire la structure du diamant dans le cadre d'un empilement compact. A cet effet il a émis l'hypothèse que la structure se compose de deux sortes d'atomes de carbone C^{4+} et C^{4-} dont les rayons sont d'environ 0,015 et 0,15 nm respectivement. Les gros anions C^{4-} forment un empilement compact. Une interaction d'échange en électrons entre les atomes de carbone (dans un diamant la liaison est covalente) fait que la structure subit des oscillations continues dans le sens que les atomes C^{4+} fixés comme positifs à l'instant suivant deviennent négatifs C^{4-}, et inversement. Cette oscillation assure à la structure une stabilité exceptionnelle et une dureté élevée.

Métaux. La structure d'un nombre notable de métaux et de phases métalliques peut être également décrite à l'aide d'un empilement compact. L'empilement compact des phases métalliques est constitué d'atomes des métaux ; dans les interstices se situent les éléments B, Si, C, H, N, O, etc., très importants pour ces phases métalliques.

Il arrive qu'un empilement compact est formé par les atomes plus gros d'un métal, alors que dans les cavités entre eux sont logés les atomes d'un métal dont les dimensions sont plus petites.

Un grand nombre de métaux cristallise d'après la structure cubique compacte (Ag, Al, Au, Ca, Cu, γ-Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, etc.). Leur réseau cubique est à faces centrées. Plusieurs métaux (Gr, α-Fe, K, Li, Mo, Na, Ta, V, W) ont un réseau cubique centré.

Aucun de ces métaux ne cristallise d'après un réseau cubique simple ou hexagonal simple. Ceci s'explique par une faible compacité des réseaux due à l'énergie libre accrue.

Par coefficient de remplissage f_s d'un réseau on entend le rapport du volume des sphères situées dans une maille au volume d'une maille élémentaire.

Pour une maille cubique simple (fig. 1.29) le volume d'une maille contient une sphère de rayon R. La longueur de l'arête du cube

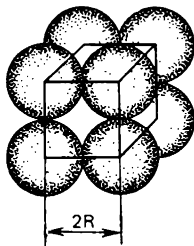


Fig. 1.29. Maille cubique simple

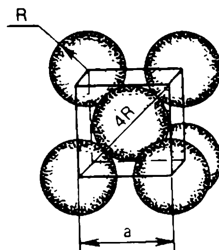


Fig. 1.30. Maille cubique centrée

$a = 2R$. Le volume de la maille $V_m = (2R)^3$, le volume de la sphère $V_s = {}^4/_3\pi R^3$, alors, le coefficient de remplissage:

$$f_s = \frac{V_s}{V_m} = \frac{4\pi R^3}{3\cdot 8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0{,}52.$$

Dans une maille cubique centrée les sphères sont jointives suivant la diagonale du cube (fig. 1.30), i.e. la longueur de la diagonale solide est égale à $4R$, d'où le paramètre de la maille $a = 4R/\sqrt{3}$. Un volume de maille élémentaire contient deux sphères, donc

$$f_s = \frac{2\cdot 4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68.$$

Dans une maille cubique à faces centrées les sphères sont jointives suivant les diagonales des faces du cube (fig. 1.31), dont la longueur est $4R$, et le paramètre de la maille $a = 4R/\sqrt{2}$. Une maille compte quatre sphères, alors

$$f_s = \frac{4\cdot 4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0{,}74.$$

Dans un empilement hexagonal compact la maille élémentaire est décrite comme une maille de base (000) ($^1/_3{}^2/_3{}^1/_2$) (fig. 1.32). Une telle maille contient deux sphères. Le paramètre $a = 2R$, alors que le paramètre c est égal respectivement à deux hauteurs H_t

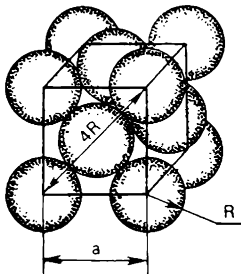


Fig. 1.31. Maille cubique à faces centrées

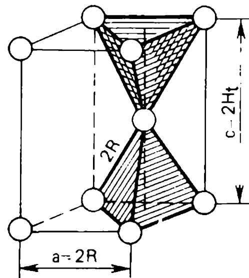


Fig. 1.32. Maille élémentaire d'un réseau à empilement hexagonal compact

de tétraèdres identiques, aux arêtes égales à $2R$, dont les sommets concourent au centre de la sphère placée dans le volume de la maille élémentaire

$$c = 2H_t = 2\cdot 2R\sqrt{2/3} = 4R\sqrt{2/3}.$$

Dans ce cas

$$f_s = \frac{2\cdot 4\pi R^3}{3V_m} = \frac{2\cdot 4\pi R^3}{3\,(2R)^2\cdot 4R\sqrt{2/3}\cdot \sin 120^\circ} = 0{,}74.$$

Les réseaux cubique et hexagonal correspondant à l'empilement compact des sphères, il faut admettre que 0,74 est le coefficient de remplissage maximal.

Le rapport

$$\frac{c}{a} = \frac{4R\sqrt{2/3}}{2R} = 1{,}633$$

est caractéristique de l'empilement compact hexagonal.

De la sorte, si un métal cristallise suivant une structure hexagonale compacte, le rapport c/a doit être égal à 1,633 et ne pas dépendre de la dimension des sphères (des atomes). De nombreux métaux (Be, Cd, α-Ce, α-Co, Hf, Mg, Os, Ru, Ti, Zn, Zr) cristallisent dans le système hexagonal compact.

1.7. Méthodes de détermination de la structure atomique des solides

Pour déterminer la structure atomique des solides on recourt aux *méthodes de diffraction*. Leur classification est donnée d'après la forme du rayonnement utilisé. On distingue la *radiographie*, l'*étude*

par diffraction des électrons et la *diffractométrie neutronique*. Toutes ces méthodes ont à leur base la diffraction des ondes et des particules traversant le corps cristallin qui présente pour elles une sorte de réseau de diffraction, dont le paramètre est de l'ordre de la valeur de la distance interatomique moyenne ($\sim 10^{-10}$ m).

Pour obtenir la figure de diffraction il importe que la longueur d'onde de la radiation utilisée soit comparable avec cette distance interatomique moyenne. L'exploration de la structure atomique par radiographie recourt aux rayons X à longueur d'onde de $0{,}7 \cdot 10^{-10}$ à $3 \cdot 10^{-10}$ m, l'étude par diffraction des électrons, aux électrons de longueurs d'onde de de Broglie de $3 \cdot 10^{-12}$ à $6 \cdot 10^{-12}$ m, la diffractométrie neutronique, aux neutrons thermiques de longueur d'onde de l'ordre de 10^{-10} m.

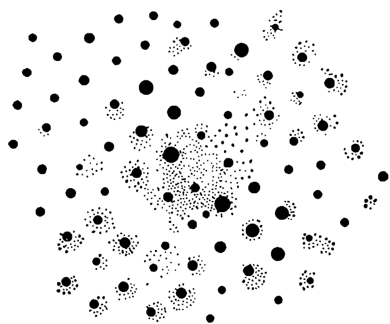


Fig. 1.33. Figure de diffraction d'un monocristal

Dans le cas de la radiographie et de la diffraction des électrons la figure obtenue par la diffusion des rayons par un cristal est enregistrée sur une plaque photographique ou sur un film, et dans le cas de la diffractométrie neutronique, par un compteur Geiger.

La figure de diffraction fournit une évaluation qualitative immédiate de la structure du solide. Si cette figure représente une collection des réflexions ponctuelles obtenues par diffusion des rayons par des systèmes déterminés des plans cristallographiques $\{hkl\}$, alors le solide est à l'état monocristallin (fig. 1.33) ; si cette figure est un assemblage d'anneaux concentriques enregistrés sur une plaque photographique, le solide se trouve à l'état polycristallin (fig. 1.34) ; enfin, si cette figure est constituée par un, ou au plus deux halos de diffusion, le corps est à l'état amorphe (fig. 1.35).

Certes, pour comprendre et établir les liaisons entre la structure et les propriétés des solides, cette explication qualitative est nettement insuffisante, et chaque chercheur voudrait obtenir des renseignements plus subtils sur la structure du solide, notamment, en s'efforçant de déterminer sa structure atomique. Connaître la structure atomique, c'est connaître les coordonnées des centres de gravité de tous les atomes constitutifs de la maille élémentaire.

L'exposé qui suit concerne la structure des *cristaux parfaits*, i.e. des cristaux sans défauts. Or, les *cristaux réels* possèdent des défauts les plus divers (lacunes et intersticiels, lacunes doubles, dislocations, défauts d'empilement, inclusions d'une deuxième phase, etc.). L'étude de leur structure présente, naturellement, une tâche plus ardue,

et c'est la tâche à laquelle de nos jours se consacrent de nombreux laboratoires. Ceux-ci sont dotés des équipements modernes les plus divers, y compris des appareils de diffraction, des microscopes électroniques, etc.

L'étude de la structure par les méthodes de diffraction est basée sur des calculs.

Pour le calcul de la structure l'information de départ est fournie par la figure de diffraction obtenue expérimentalement à partir de l'objet étudié.

Les méthodes de déchiffrement de la structure atomique sont décrites par une vaste littérature ; quant à nous, nous discuterons de

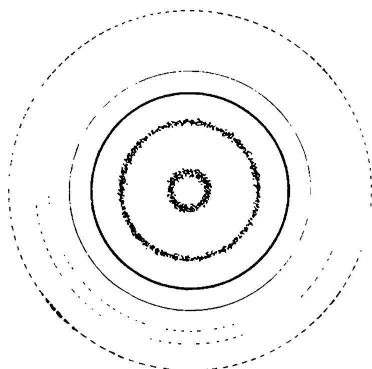


Fig. 1.34. Figure de diffraction d'un polycristal

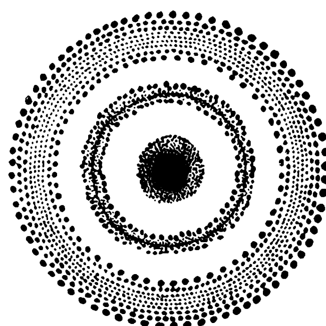


Fig. 1.35. Figure de diffraction d'un solide amorphe

ces méthodes seulement dans la mesure nécessaire pour comprendre leurs principes.

Avant de passer à l'exposé de ces principes, indiquons la différence entre les trois méthodes mentionnées. Elle est définie par la force d'interaction différente des rayons X, des électrons et des neutrons avec la matière. En traversant un cristal les rayons X interagissent avec les couches électroniques des atomes (les oscillations forcées des noyaux qui apparaissent dans ces conditions ont une amplitude négligeable en raison de leur grande masse), et la figure de diffraction est liée à la répartition de la densité électronique qui peut être caractérisée par une certaine fonction des coordonnées $\rho(x, y, z)$. Dans l'étude par diffraction des électrons on utilise les électrons des énergies qui déterminent leur interaction non pas avec les couches électroniques, mais surtout avec les champs électrostatiques de potentiel $\varphi(x, y, z)$ produits par les noyaux de la matière étudiée. L'interaction de deux particules chargées (l'électron et le noyau de l'atome) est sensiblement plus forte que celle du rayonnement électromagnétique et électronique de l'atome. Aussi l'intensité de la

diffraction du rayonnement électronique est-elle environ 10^6 fois plus forte que celle des rayons X. Il s'ensuit qu'une radiographie s'obtient toujours en plusieurs heures, alors que l'image de diffraction des électrons s'obtient en quelques secondes.

Dans un rayonnement neutronique les neutrons interagissent avec le potentiel en delta des forces nucléaires δ (x, y, z) et l'intensité de la diffraction est à peu près 10^2 fois plus faible que celle par les rayons X. La diffractométrie neutronique se distingue par cette propriété notable que le neutron possède un moment magnétique propre rendant possible l'utilisation de la méthode pour déterminer la structure « magnétique » des corps qui comportent des atomes à moments magnétiques propres (par exemple, les atomes des éléments de transition). On parvient ainsi à obtenir des renseignements sur l'orientation des moments magnétiques au sein de la maille élémentaire.

En général, la diffusion des neutrons thermiques ne dépend explicitement pas du numéro atomique du corps exploré ; aussi, la diffraction des neutrons permet-elle d'établir sans peine la différence entre les atomes à Z voisins (par exemple, dans l'étude du système Fe-Co des atomes de Fe et Co), ce qui est difficile de réaliser par radiographie et diffraction des électrons. La diffraction des électrons rend possible l'étude des différences isotopiques (il arrive souvent que les propriétés de diffraction des isotopes du même élément sont sensiblement différentes) et de spin des atomes du réseau ; or, ces différences ne peuvent pas être décelées ni par les rayons X, ni par les électrons. Mais en même temps il se peut que la diffraction des neutrons n'assure pas la discernabilité des atomes absolument divers (possédant à peu près la même amplitude de diffusion). La diffusion des neutrons par des matériaux légers étant aussi efficace que par des corps lourds, la diffractométrie neutronique réalise avec succès l'étude de la structure cristalline des corps dont la composition comporte simultanément des atomes des éléments légers et des éléments lourds (atomes d'hydrogène dans l'hydrure de zirconium, de carbone dans l'austénite), ainsi que des structures constituées d'éléments légers (glace, hydrure de sodium, graphite). Il est impossible d'explorer de telles structures à l'aide des rayons X et difficile de le faire avec des électrons du fait de leur diffusion médiocre par les éléments légers.

Le résultat final de la détermination de la structure atomique par chacune des trois méthodes permet d'établir la forme de la distribution dans la maille élémentaire soit de la fonction ρ (x, y, z), soit de φ (x, y, z), soit encore de δ (x, y, z). Les maxima des fonctions indiquées correspondent aux centres d'équilibre des atomes du matériau mis à l'étude.

Nous avons déjà dit que toutes les méthodes considérées sont fondées sur les principes généraux de diffraction des ondes ou des parti-

cules ; c'est pourquoi l'une quelconque de ces méthodes permet de définir la structure atomique. Cette allure géométrique du problème permet, dans la plupart des cas, d'appliquer sans modifier dans l'étude par diffraction des électrons et diffractométrie neutronique la **théorie géométrique de la diffraction** qui à ses débuts était établie pour les rayons X.

Puisque dans le volume d'un cristal la distribution de la densité électronique est périodique, on peut la mettre sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_m} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz - \alpha_{xyz}), \qquad (1.21)$$

où $\rho(x, y, z)$ est la densité électronique dans le volume du cristal au point de coordonnées x, y, z ; V_m, le volume de la maille élémentaire ; hkl, les indices d'interférence et les indices du système de plans réticulaires qui ont réalisé la réflexion ; α_{xyz}, la phase de l'onde réfléchie ; F_{hkl}, l'amplitude structurale.

La formule (1.21) est écrite pour le cas général. Si le cristal possède un centre de symétrie, α_{xyz} prend les valeurs de 0 à 2π ; on peut donc l'omettre et adopter $\alpha_{xyz} = 0$.

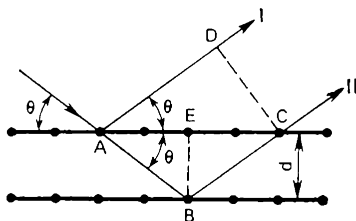


Fig. 1.36. Déduction de la formule de Bragg-Wulf

Pour construire la série de Fourier [formule (1.21)] il faut pour chaque réflexion du radiogramme connaître les indices hkl, les valeurs de F_{hkl} et le volume de la maille élémentaire. Toutes ces données sont tirées de la figure de diffraction.

Pour déterminer les indices d'interférence il faut connaître la direction des rayons diffusés par le cristal ; exposons donc les principes de la diffraction géométrique sur le réseau spatial.

Formule de Bragg-Wulf. Peu après la découverte par M. Laue (1912) de la nature électromagnétique des rayons X, et indépendamment de lui, le physicien russe G. Wulf (1913), et indépendamment de lui, les savants anglais père et fils G. et L. Bragg (1913), ont donné une interprétation simple de l'interférence des rayons X dans les cristaux en l'expliquant par la « réflexion » (comme dans un miroir) par les plans atomiques. En partant de ces considérations ils ont déduit la *formule* qui décrit la position des maxima interférentiels et porte le nom *de Bragg-Wulf.*

Soit un cristal qui peut être composé d'une famille des plans atomiques parallèles situés à la même distance réticulaire d (fig. 1.36), frappé sous un angle θ par un faisceau parallèle de rayons X monochro-

matiques de longueur d'onde λ. Les rayons parallèles *I* et *II* réfléchis par les plans atomiques sous le même angle θ (dans un miroir l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion) interfèrent, i.e. se renforcent ou s'affaiblissent mutuellement suivant la différence de marche entre eux. Si cette différence $\Delta = (AB - BC) - AD$ est égale au nombre entier n de longueurs d'onde λ, l'interférence est maximale. On voit sur la figure 1.36 que ceci se produit si

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \qquad (1.22)$$

La relation (1.22) qui fait apparaître le maximum interférentiel s'appelle justement formule de Bragg-Wulf. En connaissant les angles de réflexion ou angles de Bragg θ déterminés d'après la figure de diffraction, on peut calculer les distances interréticulaires d, et d'après ces dernières, établir les ordres d'interférence hkl; par exemple, pour les cristaux cubiques on peut utiliser la formule (1.18).

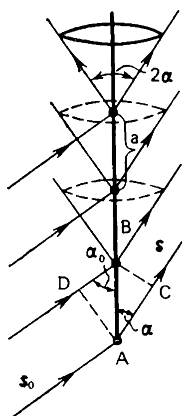


Fig. 1.37. Déduction de la formule de Laue

Relation de Laue. Equation d'interférence. M. Laue a obtenu des équations permettant de déterminer la position des maxima interférentiels qui apparaissent lors de la dispersion des rayons par les nœuds du réseau cristallin. La déduction de ces formules est assez simple et résulte des considérations suivantes : si un solide est à l'état cristallin, il existe nécessairement une direction dans laquelle tous les nœuds aux propriétés identiques se disposent en rangées parallèles, où ils sont liés par la translation a. Si une telle rangée fait un angle arbitraire α_0 avec un faisceau parallèle de rayons monochromatiques à longueur d'onde λ (fig. 1.37), la réflexion aura lieu seulement dans les directions pour lesquelles toutes les réflexions mutuellement additionnées produites par les nœuds sont en phase. Ce n'est possible que dans le cas où la différence de marche des ondes diffusées par deux nœuds voisins $\Delta = AC - BD$ (fig. 1.37) est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, i.e.

$$\Delta = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda, \qquad (1.23)$$

où α est l'angle entre la direction de la réflexion et la direction de la rangée ; h, le nombre entier qu'on appelle *ordre d'interférence*. D'après la figure (1.37) la présence d'une translation a sépare les réflexions le long de toute génératrice du cône d'angle d'ouverture égal à 2α.

Outre la translation a il existe dans un cristal de nombreuses autres translations, et pour chacune d'elles on peut écrire une formule du type (1.23). Toutefois, comme le montre la cristallographie, si ces équations sont vérifiées pour trois translations non coplanaires (par exemple, a, b, c), elles le sont également pour toute translation du cristal considéré. Ces trois équations qui imposent des limitations aux réflexions éventuelles portent le nom d'*équations de Laue*. Dans les cas courants elles s'écrivent:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda; \quad b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda;$$
$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda. \qquad (1.24)$$

Dans le cas général, *on peut remplacer les trois relations de Laue qui décrivent la direction des rayons d'interférence dans l'espace par une seule qui permet d'interpréter géométriquement les conditions d'interférence à l'aide du réseau réciproque.* A cet effet démontrons au préalable l'identité vectorielle:

$$\mathbf{r} \equiv \mathbf{a}^* (\mathbf{ar}) + \mathbf{b}^* (\mathbf{br}) + \mathbf{c}^* (\mathbf{cr}), \qquad (1.25)$$

où **a**, **b**, **c** sont les vecteurs axiaux du réseau direct; $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$, les vecteurs axiaux du réseau réciproque; **r**, le vecteur du réseau réciproque.

Conformément à (1.11), le vecteur du réseau réciproque **r** peut s'écrire:

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \qquad (1.26)$$

Multiplions le premier et le deuxième membres de l'équation (1.26) d'abord par **a**, puis par **b** et par **c** respectivement. Compte tenu de la propriété (1.14) du réseau réciproque, on obtient que $(\mathbf{ar}) = h$; $(\mathbf{br}) = k$; $(\mathbf{cr}) = l$; or, ceci signifie justement que l'identité (1.25) a réellement lieu. Maintenant écrivons la relation de Laue (1.24) sous la forme

$$\left(\mathbf{a}\,\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right) = h; \quad \left(\mathbf{b}\,\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right) = k; \quad \left(\mathbf{c}\,\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right) = l,$$

où $\mathbf{s}_0$ et **s** sont réciproquement les cosinus directeurs des rayons incident et réfléchi.

Multiplions encore le premier et le deuxième membres de chacune de ces équations par $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ respectivement, et additionnons-les tous

$$\mathbf{a}^*\left(\mathbf{a}\,\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right) + \mathbf{b}^*\left(\mathbf{b}\,\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right) + \mathbf{c}^*\left(\mathbf{c}\,\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \mathbf{H}.$$

En comparant cette expression avec l'identité (1.25) démontrée on s'assure que

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}. \qquad (1.27)$$

Cette équation s'appelle équation d'interférence du réseau tridimensionnel. Elle détermine complètement la position des rayons d'interférence et *contient aussi bien l'équation de Laue que celle de Bragg-Wulf.* En utilisant l'équation d'interférence on peut déterminer d'une façon particulièrement simple la direction des rayons d'interférence en recourant à une construction géométrique du réseau réciproque et de la sphère de réflexion (sphère d'Ewald).

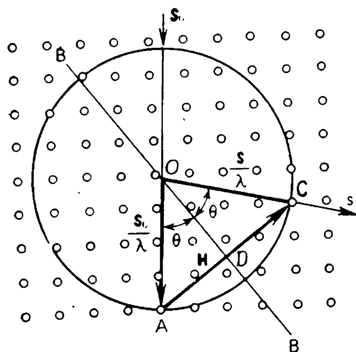


Fig. 1.38. Sphère de réflexion dans l'interaction avec le réseau réciproque :

BB — trace du plan *(hkl)*, le vecteur **H** lui est perpendiculaire ; θ — angle de réflexion de Bragg

Montrons-le sur l'exemple d'un réseau bidimensionnel. Supposons qu'un réseau bidimensionnel de paramètres a, b et d'angle γ entre eux, est frappé dans la direction $\mathbf{s}_0$ par une onde plane monochromatique de longueur λ. Après avoir déterminé d'après la formule (1.13) et (1.20) les paramètres $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ et γ^* du réseau réciproque, construisons-le sur du papier à l'échelle de $1/\lambda$. Choisissons un nœud arbitraire A du réseau réciproque (fig. 1.38). Dans la direction inverse à $\mathbf{s}_0$ menons à partir du nœud A le segment $1/\lambda$ (à l'échelle de $1/\lambda$) jusqu'au point O. Décrivons à partir de ce point comme d'un centre le cercle d'Ewald de rayon $1/\lambda$. Notons qu'il n'est pas obligatoire que le point O tombe en un nœud quelconque du réseau.

Tous les nœuds du réseau réciproque qui tombent sur le cercle se trouvent en position réfléchissante, puisque pour chacun de tels nœuds trois vecteurs $\mathbf{s}_0/\lambda$, $\mathbf{s}/\lambda$ et $\mathbf{H}$ formant les deux premiers, satisfont à l'équation d'interférence (1.27). Dans le cas des trois dimensions, au lieu du cercle autour du point O est décrite une sphère de même rayon $1/\lambda$ qui porte justement le nom de sphère de réflexion ou sphère d'Ewald.

Nous avons déjà dit que l'équation d'interférence (1.27) inclut également l'équation de Bragg-Wulf. Prouvons-le. Supposons que la sphère passe par le nœud C (fig. 1.38). Le vecteur **OC** détermine la direction du rayon d'interférence, et **OA** du rayon incident ; de plus $|OC| = |OA| = 1/\lambda$, $|AD| = |AC|/2 = n/(2d)$, puisque $H = 1/d$. On obtient à partir du ΔAOD que $\sin\theta = n\lambda/(2d)$, d'où $n\lambda = 2d\sin\theta$, i.e. la condition de Bragg-Wulf est en effet vérifiée pour le nœud qui tombe dans la sphère de réflexion.

Dans les cas courants, pour examiner les processus ondulatoires dans les structures périodiques la condition de Bragg-Wulf est utilisée sous une forme vectorielle en l'appliquant à l'espace des

nombres d'onde. Le vecteur d'onde $|k| = 2\pi/\lambda$. Si les vecteurs $\mathbf{s}_0/\lambda$, $\mathbf{s}/\lambda$ et $\mathbf{H}$ sont multipliés par 2π, on voit sans peine que d'après la figure 1.38

$$2\,(\mathbf{kG}) + \mathbf{G}^2 = 0, \qquad (1.28)$$

où $\mathbf{G} = 2\pi\mathbf{H} = 2\pi\,(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$. La relation (1.28) est équivalente à la formule de Bragg-Wulf (1.22).

Ainsi, la construction géométrique décrite permet de déterminer la direction des rayons d'interférence et les indices des nœuds du réseau réciproque, qui se trouvent en position réfléchissante, et par suite, les indices (hkl) du réseau direct, puisque chaque nœud $[[hkl]]^*$ du réseau réciproque correspond à une famille des plans parallèles (hkl) du réseau direct.

La distribution de la densité électronique dans un cristal [voir (1.21)] *peut être construite, si en plus des indices d'interférence on connaît*

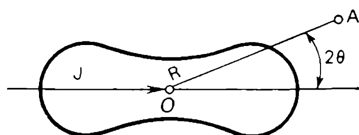


Fig. 1.39. Diagramme de directivité du rayonnement X diffus. La figure présente la symétrie d'un corps de révolution autour de la direction du rayon incident (l'onde n'est pas polarisée)

les signes et les valeurs des amplitudes structurales F_{hkl}. Les amplitudes structurales sont associées à l'intensité des réflexions de diffraction, qui est déterminée expérimentalement à partir des radiographies.

Lors de la diffraction des rayons X, dans la pratique, l'intensité des réflexions est déterminée quantitativement avec une précision suffisante. L'intensité des réflexions subit l'influence de plusieurs facteurs, dont la contribution peut être évaluée théoriquement. Considérons ces facteurs successivement. Pour une évaluation quantitative de l'interaction des rayons X et du cristal profitons des résultats enregistrés par l'électrodynamique classique. Les effets quantiques bien qu'ils jouent un rôle défini, ne participent, pourtant, en règle générale, qu'à la production d'une certaine diffusion incohérente (diffusion avec variation de la longueur d'onde) qui apporte sa contribution au fond de la radiographie.

Diffusion des rayons X par les électrons. Supposons qu'au point O un électron soit frappé par une onde monochromatique plane de rayons X d'intensité J_0 (fig. 1.39). Le champ électrique de l'onde fait osciller l'électron à la fréquence de l'onde elle-même. L'électron oscillant présente un dipôle à moment électrique variable et crée à son tour un champ électrique alternatif. L'intensité de ce champ est justement l'intensité du rayonnement diffusé par l'électron. L'élec-

trodynamique enseigne que pour un rayon X diffusé par un électron sous un angle de 2θ au rayon incident au point A à la distance R de l'électron l'intensité est

$$J_e = J_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2}, \qquad (1.29)$$

où e est la charge ; m_e, la masse de l'électron ; c, la célérité ou la vitesse de la lumière. Dans l'analyse par diffraction des rayons X la grandeur $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ s'appelle *facteur de polarisation de Thomson*, qui pour chaque réflexion se calcule aisément d'après l'angle de Bragg θ.

Diffusion des rayons X par un atome. Facteur atomique. Il est clair que l'intensité de réflexion des rayons X doit être proportionnelle au pouvoir de diffusion de l'atome dans le réseau cristallin. Las rayons X sont des ondes électromagnétiques : elles sont diffusées par les couches électroniques de l'atome. L'onde monochromatique plane qui frappe l'atome excite en chacun de ses éléments de volume dv une onde secondaire élémentaire. L'amplitude de cette onde diffusée est naturellement proportionnelle au pouvoir diffusant de l'élément de volume donné, qui à son tour est proportionnel à $U(r)\,dv$, où $U(r)$, exprimée en électrons par m³, est la fonction de distribution des électrons le long du rayon r, compté à partir du centre de l'atome au repos à distribution sphérique symétrique dans ce dernier de la densité électronique, et qui s'étend de 0 à ∞. Les calculs réalisés sous l'hypothèse de la symétrie sphérique de la fonction $U(r)$ conduisent à l'expression de l'amplitude de l'onde globale diffusée par l'atome

$$A \int_0^\infty 4\pi r^2 U(r) \frac{\sin[(4\pi r \sin\theta)/\lambda]}{(4\pi r \sin\theta)/\lambda}\, dr.$$

Ici A est l'amplitude de l'onde diffusée par un électron. Le nombre qui montre de combien de fois cette amplitude est plus grande que celle de l'onde diffusée par un électron dans les mêmes conditions, i.e. sous les mêmes angle et longueur d'onde, est le *facteur atomique f de diffusion* d'un atome de certain élément à fonction de distribution radiale $U(r)$:

$$f = \int_0^\infty 4\pi r^2 U(r) \frac{\sin[(4\pi r \sin\theta)/\lambda]}{(4\pi r \sin\theta)/\lambda}\, dr = f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right). \qquad (1.30)$$

Cette expression étant obtenue sous l'hypothèse de la symétrie sphérique de la distribution électronique, la valeur de f ne dépend pas de l'orientation et la diffusion est une fonction de l'argument scalaire de l'atome $f = f[\sin\theta/\lambda]$. Une telle supposition traduit bien les particularités de la distribution électronique d'un atome libre.

Si $U(r)$ est connue, cela signifie que pour différents $(\sin\theta)/\lambda = 1/(2d)$, f se prête à l'intégration graphique.

$(\sin\theta)/\lambda$ étant petites, le rapport du sinus à l'argument est proche de l'unité et $f = \int_0^\infty 4\pi r^2 U(r)\,dr = Z$, où Z est le nombre d'électrons de l'atome (numéro atomique de l'élément).

De la sorte, le facteur atomique est une fonction de l'argument $(\sin\theta)/\lambda$; la forme de cette fonction est déterminée par la distribution radiale des électrons dans un atome à symétrie sphérique. La figure 1.40 représente pour un atome de phosphore la courbe typique de la dépendance du facteur atomique par rapport à $(\sin\theta)/\lambda$.

Les valeurs de f en fonction des $(\sin\theta)/\lambda$ différents sont données pour chaque atome des éléments de la classification de D. Mendéléev par l'ouvrage *Tables internationales de cristallographie* (Birmingham, 1952-1962).

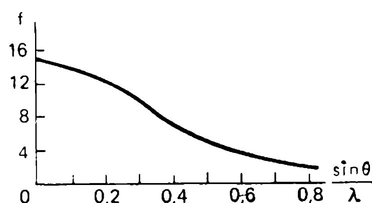


Fig. 1.40. Variation du facteur atomique f d'un atome de phosphore en fonction de $(\sin\theta)/\lambda$

Diffusion de la maille élémentaire. Facteur de structure. Nous avons déjà examiné les restrictions mutuelles des réflexions éventuelles des rayons X par un cristal, imposées par les répétitions suivant la loi du réseau, qui ont conduit aux restrictions exprimées par les relations de Laue. Ces restrictions ont un caractère purement géométrique. Si les mailles élémentaires de deux corps différents sont de formes semblables et de dimensions identiques, la disposition géométrique des réflexions sur les radiographies reste toujours la même, indépendamment si la maille possède un, deux ou un très grand nombre d'atomes. A titre d'exemple on peut mentionner trois cristaux: le cristal métallique α-Mn, celui de la silicate sodalite $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$, et celui du sel complexe $(NH_4)_3AlF_6$ possédant les mêmes mailles cubiques de paramètre $a = 0{,}89$ nm ; par suite, la disposition des réflexions sur les radiographies de ces trois cristaux est géométriquement identique, bien que la maille de α-Mn compte 58 atomes d'une sorte, la maille de sodalite, 46 atomes de cinq sortes, et la maille du sel complexe, 98 atomes de quatre sortes.

Si les mailles élémentaires sont de formes semblables, alors que leurs dimensions sont différentes, l'aspect géométrique des radiographies correspondantes ne se distingue que par l'échelle ; un exemple peut en être fourni par les mailles des structures du fer α et du grenat $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, dont la forme est semblable, alors que les paramètres diffèrent (le paramètre d'une maille de fer α vaut 0,286 nm et celui du grenat, 1,144 nm). Une maille de fer α ne compte que

deux atomes identiques, alors qu'une maille de grenat en compte 160 de différentes sortes.

Une forte différence des intensités des réflexions géométriquement identiques correspond à la différence matérielle des structures mentionnées; les intensités d'une partie des réflexions sont nulles, i.e. ces réflexions sont tout simplement absentes sur une ou deux radiographies, alors que sur la troisième, elles sont présentes (il s'agit de trois matériaux à mailles semblables et dimensions identiques).

La différence d'intensité mentionnée des réflexions géométriquement identiques est due à la différence du pouvoir diffusant des atomes faisant partie de la maille et dont les noyaux ont des charges Z différentes.

On tient compte de cette différence en introduisant dans la formule de l'intensité des rayons réfléchis par un cristal F^2_{hkl}, dit *facteur de structure*, égal au carré de l'*amplitude structurale* F_{hkl}. L'amplitude structurale est une grandeur qui caractérise la diffusion par la maille élémentaire, exprimée en *unités électroniques*, i.e. rapportée à la diffusion de l'électron dans les mêmes conditions (les mêmes θ et λ). Si l'on dit, par exemple, que la diffusion par la maille élémentaire dans la direction déterminée par les indices hkl est égale à 20, cela signifie que sous le même angle 2θ seraient diffusés 20 électrons agissant en phase. De la sorte, l'amplitude de l'onde diffusée par une maille élémentaire de cristal est égale à AF_{hkl}, où A est l'amplitude de l'onde diffusée par un électron.

Chaque réflexion hkl jouit de son amplitude structurale F_{hkl}.

Puisque le rayonnement diffusé par toute la maille élémentaire représente la superposition de tous les rayons isolés obtenus par diffusion sur les atomes de la maille, l'expression de l'amplitude structurale est de la forme:

$$F_{hkl}=\sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i\left(hx_j+ky_j+lz_j\right)\right], \tag{1.31}$$

où x_j, y_j, z_j sont dans la maille les coordonnées du j-ième atome de base; f_j, le facteur atomique de diffusion du j-ième atome; N, le nombre d'atomes de base.

Les caractéristiques cristallographiques de la structure cristalline: ses éléments de symétrie, le type du réseau, le groupe de symétrie spatiale exercent une forte influence sur le facteur de structure (l'amplitude). Voici des exemples. Si le réseau est centré, à chaque atome de coordonnées x_j, y_j, z_j correspond un atome de coordonnées $x_j+{}^1/_2$, $y_j+{}^1/_2$, $z_j+{}^1/_2$. Après la transformation (1.31) suivant la formule d'Euler, dans l'expression de l'amplitude structurale

apparaissent deux paires de termes :

$$\cos 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j \quad \frac{h+k+l}{2}\right);$$

$$\sin 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j) + \sin 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{h+k+l}{2}\right).$$

Lorsque $(h + k + l)$ est paire, les deuxièmes termes de chaque paire ne font que répéter leurs premiers termes, et l'amplitude structurale des réflexions à somme des indices paire est différente de 0. Lorsque la somme $(h + k + l)$ est impaire, les termes supplémentaires $(h + k + l)/2$ viennent en opposition de phase, i.e. en conservant le module des deux deuxièmes termes changent leur signe. Chaque paire des sommes s'annule et avec eux s'annule toute l'amplitude. *Pour la structure à réseau centré toutes les réflexions hkl à somme des indices impaire s'amortissent* **(loi intégrale d'amortissement).**

Si le réseau est à faces centrées (suivant toutes les faces), il existe simultanément avec l'atome au point $x_jy_jz_j$ des atomes aux points $(x_j, y_j + {}^1/_2,\ z_j + {}^1/_2)$, $(x_j + {}^1/_2,\ y_j,\ z_j + {}^1/_2)$, $(x_j + {}^1/_2,\ y_j + {}^1/_2,\ z_j)$. Dans l'expression du facteur de structure apparaissent alors les sommes des cosinus :

$$\cos 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{k+l}{2}\right) +$$
$$+ \cos 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{h+l}{2}\right) + \cos 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{h+k}{2}\right)$$

et les sommes des sinus

$$\sin 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j) + \sin 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{k+l}{2}\right) +$$
$$+ \sin 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{h+l}{2}\right) +$$
$$+ \sin 2\pi\,\left(hx_j + ky_j + lz_j + \frac{h+k}{2}\right).$$

On voit sans peine que si toutes les $(h + k)$, $(h + l)$ et $(k + l)$ sont paires, tous les termes de chaque groupe de quatre sont égaux en module et signe, et ceci a lieu lorsque h, k, l sont soit tous pairs, soit tous impairs. Si les indices sont mixtes (i.e. si les uns sont impairs et les autres pairs), une paire de chaque groupe de quatre termes annihile la deuxième paire et l'amplitude structurale s'annule. *Dans les réseaux à faces centrées s'amortissent toutes les réflexions hkl à indices mixtes.* Des raisonnements analogues permettent de déduire la règle d'amortissement pour un réseau cristallin quelconque. Les formules de F_{hkl} et les règles d'amortissement de chaque groupe de

symétrie spatiale de Fedorov sont données par les tables connues de Lonsdale *).

Facteur thermique. L'expression du facteur atomique f a été déduite pour un atome au repos à distribution sphérique symétrique de la densité électronique. Dans un cristal réel les atomes (et, par suite, les électrons avec les atomes) effectuent des oscillations thermiques chaotiques autour de la position d'équilibre et jouissent d'un type déterminé de liaison chimique. Naturellement, l'agitation thermique influe sur la valeur du pouvoir diffusant de l'atome, et donc, sur l'intensité des réflexions.

Si l'on admet que les distances entre les centres des atomes qui participent à l'agitation thermique sont réparties d'après la loi de Gauss, le calcul mathématique de l'amplitude de diffusion atomique f_T d'un atome oscillant conduit au résultat suivant:

$$f_T\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)=f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)e^{-M}, \qquad (1.32)$$

où $f\,[(\sin\theta)/\lambda]$ est l'amplitude de diffusion atomique d'un atome à symétrie sphérique sans tenir compte des oscillations thermiques; e^{-M}, le facteur thermique; $M = 8\pi^2\langle u^2\rangle(\sin^2\theta)\lambda^2 = B(\sin^2\theta)\lambda^2$. La grandeur $\langle u^2\rangle$ est le décalage quadratique moyen de l'atome à partir de la position d'équilibre, qui croît avec l'augmentation de la température; or, cela signifie que sous des températures élevées les intensités des rayons réfléchis diminuent rapidement avec l'augmentation de l'angle θ. L'expression (1.32) décrit la partie chaotique principale de l'agitation thermique des atomes dans un solide. L'autre partie, due à la liaison chimique entre les atomes (les atomes d'un solide sont liés entre eux comme par de petits ressorts), présente des vibrations thermiques du réseau dans son ensemble. La dispersion liée à ces vibrations est dite *diffuse*. L'intensité des maxima de la dispersion diffuse est de nombreuses fois inférieure à celle des maxima de diffraction principaux, et les maxima diffusionnels eux-mêmes sont plus flous.

Facteur d'absorption. Le rayonnement X diffusé par un cristal est absorbé sensiblement dans ce dernier, l'absorption dépendant de l'angle de diffusion θ, de la densité du corps ρ et du *coefficient de diffusion linéaire* μ. Dans le calcul de l'intensité on prend en considération l'absorption en introduisant dans la formule le *facteur d'absorption* $\Phi = \Phi(\theta, \mu, \rho)$. Le facteur d'absorption dépend de la géométrie du cristal.

Dans les cours de l'analyse par diffraction des rayons X on déduit des formules de calcul de ce facteur pour différentes géométries du

*) Lonsdale K. Simplified Structure Factor Tables for 230 Space Groups of Mathematical Chrystallography. London, 1936.

cristal. Dans la pratique on choisit les dimensions des échantillons mis à l'essai de sorte que l'absorption soit minimale. Ordinairement on pose $\Phi = 1$.

Facteur de répétition. Lors de l'obtention des radiographies des échantillons polycristallins l'intensité des lignes de diffraction dépend également de la probabilité pour les cristallites de se trouver en position réfléchissante. Cette probabilité dépend à son tour du nombre de plans équivalents $\{hkl\}$ tels que la valeur des d_{hkl}^{-2} soit la même. Le nombre de plans équivalents p s'appelle *facteur de répétition*; il dépend de la symétrie du cristal. Ainsi, les valeurs de p d'un cristal cubique sont les suivantes: 48 pour les plans de type $\{hkl\}$; 24, pour $\{hk0\}$ et $\{hhl\}$; 12, pour $\{110\}$; 8, pour $\{111\}$ et 6, pour $\{100\}$.

Facteur de Lorentz. Au début du chapitre nous avons dit que les cristaux réels ont une allure mosaïque, i.e. se composent de blocs tournés à de petits angles l'un par rapport à l'autre. Il en résulte que le cristal en mosaïque réfléchit non seulement sous un angle de Bragg, mais encore dans un certain intervalle angulaire $(\theta - \delta,\ \theta + \delta)$. Suivant l'angle de réflexion θ la courbe d'intensité J pour chaque rayon d'interférence a la forme d'une courbe de Gauss (fig. 1.41). Cet écart de la forme de Bragg-Wulf s'explique par les dimensions finies du cristal, ainsi que par le fait que le faisceau primaire n'est pas parfaitement monochromatique et parallèle. Aussi, lorsque le cristal est orienté exactement sous un angle de Bragg-Wulf, cette orientation ne caractérise-t-elle pas totalement son pouvoir de réflexion. Pour rendre compte de l'influence de l'allure mosaïque du cristal, ainsi que de la géométrie de la photographie, sur l'intensité des rayons réfléchis, on introduit dans la formule de l'intensité le *facteur de Lorentz* $L(\theta)$. Pour les monocristaux $L(\theta) = 1/\sin 2\theta$, et pour les polycristaux, $L(\theta) = 1/(\sin^2\theta \cos\theta)$.

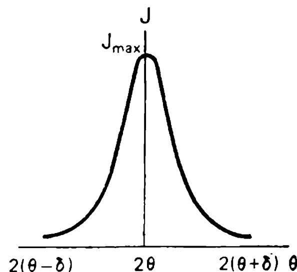


Fig. 1.41. Distribution de l'intensité du faisceau réfléchi sous un angle de Bragg de 2θ

Compte tenu de tous les facteurs examinés, les formules de l'intensité intégrale des maxima de diffraction de petits cristaux ou des cristaux en mosaïque sont de la forme:

$$J = J_0 \frac{e^4}{m^2c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} e^{-M}\Phi(\theta,\ \mu,\ \rho) F_{hkl}^2 \text{ (monocristal)}, \quad (1.33)$$

$$J = J_0 \frac{e^4}{m^2c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta\cos\theta} p e^{-M}\Phi(\theta,\ \mu,\ \rho) F_{hkl}^2 \text{ (polycristal)}. \quad (1.34)$$

Les angles de Bragg et l'intensité relative J de chaque maximum d'interférence sont déterminés d'une façon expérimentale à partir de la radiographie; alors, (1.33) et (1.34) permettent de calculer sans peine les valeurs relatives de F_{hkl}:

$$F_{hkl}=\sqrt{J/B}, \qquad (1.35)$$

où B est l'expression qui dans (1.33) et (1.34) figure devant F^2_{hkl}.

Pour construire la distribution de la densité électronique $\rho(x, y, z)$ [formule (1.21)] d'un cristal à centre de symétrie, il faut connaître non seulement les indices d'interférence et les valeurs de F_{hkl}, mais encore les signes des amplitudes structurales. Pour résoudre ce problème de l'analyse par diffraction des rayons X on a élaboré des méthodes spéciales. Ainsi, dans le cas des cristaux à faible symétrie appartenant généralement au système monoclinique, il existe des méthodes directes prévues pour la détermination des signes des amplitudes structurales (par exemple, la méthode d'inégalité de Harker-Kasper combinée à la méthode des égalités statistiques de Zahariassen).

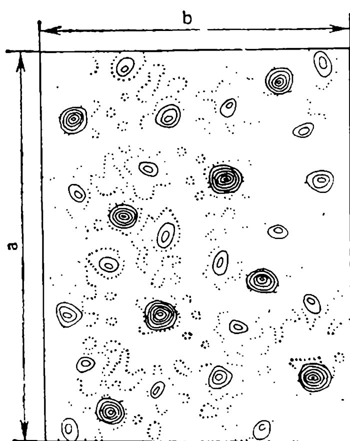


Fig. 1.42. Projection de la densité électronique $\sigma(x, y)$ d'un cristal de herderite $CaBePO_4F$

Nous ne nous attarderons pas à la description de ces méthodes, leur caractère étant strictement spécifique. Supposons que nous sachions comment déterminer les signes des amplitudes structurales.

Dans le cas courant, pour déterminer les coordonnées des centres de masse des atomes d'une maille élémentaire on construit non pas la distribution de la densité électronique $\rho(x, y, z)$, mais ses projections sur les faces de la maille. Ainsi, la projection de la densité électronique sur la face ab (axe xy) s'écrit

$$\sigma(x, y)=\frac{1}{S_{xy}}\sum_{hk=0}^{+\infty} F_{hk0}\cos 2\pi(hx+ky), \qquad (1.36)$$

où S_{xy} est l'aire de la face de la maille à paramètres a et b.

Si l'on connaît les grandeurs F_{hk0} et leurs signes pour chaque réflexion d'indice ($hk0$) les variables x et y étant données, on peut calculer sur un ordinateur les valeurs de $\sigma(x, y)$. Puis, on construit sur du papier la distribution de $\sigma(x, y)$ en *isohypses* (lignes de densité électronique égale). La figure 1.42 donne un exemple d'une telle projection. Les maxima de la fonction $\sigma(x, y)$ correspondent aux

coordonnées x et y des centres de masse des atomes dans la maille. Pour calculer la troisième coordonnée z il faut construire la deuxième projection de la densité électronique, par exemple

$$\sigma(x,\ z)=\frac{1}{S_{xz}}\sum_{hl=-\infty}^{+\infty}F_{h0l}\cos 2\pi(hx+lz). \qquad (1.37)$$

Ainsi, pour déterminer les coordonnées x, y, z des atomes il suffit de construire deux projections de la densité électronique.

Méthodes expérimentales d'obtention des radiographies. Pour explorer la structure atomique d'un monocristal on procède ordinairement de la façon suivante:

1) on détermine la symétrie et cherche les axes de la maille élémentaire;

2) on détermine les dimensions de la maille et le groupe de translation de la symétrie ou la maille de Bravais;

3) on détermine le groupe d'espace de Fedorov;

4) on détermine les intensités des maxima d'interférence;

5) on construit la synthèse de la densité électronique.

Dans la plupart des cas pour résoudre chacun de ces problèmes il faut appliquer l'une des méthodes dont nous allons donner la description.

Ainsi, la *méthode de Laue* est utilisée pour déterminer la symétrie et les axes d'un cristal mal formé; pour résoudre le deuxième problème, on recourt à la *méthode du cristal tournant*. Les deuxième et troisième tâches sont réalisées par la méthode du cristal tournant ou à l'aide du *goniomètre des rayons* X.

Les méthodes actuelles de l'examen aux rayons X peuvent être classées comme suit:

1) rayon « blanc » (spectre de rayonnement continu depuis une certaine $\lambda_{\min}$), cristal fixe, papier photographique plan fixe; méthode de Laue;

2) rayon monochromatique, cristal tournant, papier photographique fixe: méthode du cristal tournant;

3) rayon monochromatique, cristal tournant, papier photographique se déplaçant le long de l'axe de rotation: méthode du goniomètre des rayons X.

Pour l'exécution des radiographies des polycristaux on utilise toujours un rayonnement monochromatique. L'échantillon est fixe.

Méthode de Laue. Soit un cristal fixe (1.43) et un faisceau incident de rayons X à toutes les longueurs d'onde depuis $\lambda_{\min}$ à une certaine λ.

Pour comprendre le caractère et l'origine d'une lauegraphie (fig. 1.44) interprétons l'interférence en utilisant le réseau récipro-

que et la sphère d'Ewald. Si le spectre incident contient des longueurs d'onde depuis λ_{min} à λ, cela signifie qu'on est en présence d'une série continue de sphères d'Ewald de rayons depuis $1/\lambda_{min}$ à $1/\lambda$ (fig. 1.45).

Tous les nœuds du réseau réciproque situés dans le domaine entre les sphères limites (le domaine hachuré de la figure 1.45), se trou-

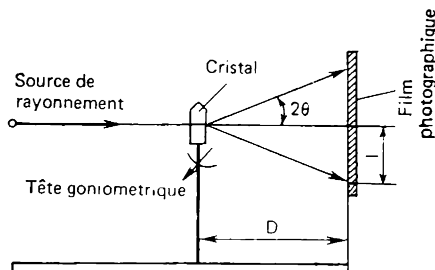


Fig. 1.43. Schéma de la méthode de Laue

vent en position réfléchissante, puisque pour eux la condition de Bragg-Wulf $n\lambda = 2d \sin \theta$ est observée. Comme le montre la figure 1.45, dans le cas où la direction du faisceau primaire coïncide avec l'un des axes de symétrie du cristal ou repose dans le plan de symé-

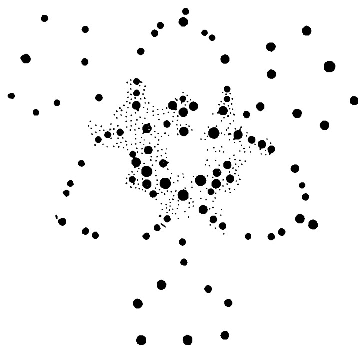


Fig. 1.44. Lauegramme typique

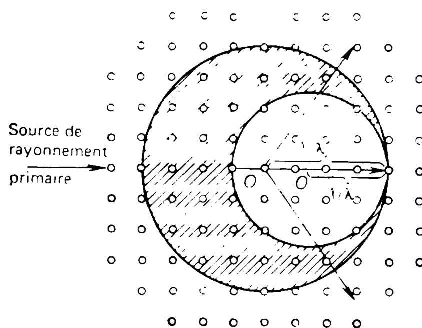


Fig. 1.45. Schéma de la méthode de Laue dans l'espace du réseau réciproque. Les points sont les nœuds du réseau réciproque

trie, la figure de diffraction formée par les rayons ayant subi la réflexion de Bragg possède la même symétrie. En orientant le cristal d'une façon définie par rapport au faisceau primaire on peut toujours obtenir les directions nécessaires, en particulier, les directions indispensables pour rendre évidents les axes de la maille élémentaire (voir Tableau 1.1).

Méthode du cristal tournant. On utilise un rayonnement monochromatique d'une longueur d'onde λ définie. Le cristal est entraîné en rotation autour de l'axe dont la direction a été établie par la méthode de Laue. La figure de diffraction obtenue (fig. 1.46) s'explique aisément à l'aide de la sphère d'Ewald et du réseau récipro-

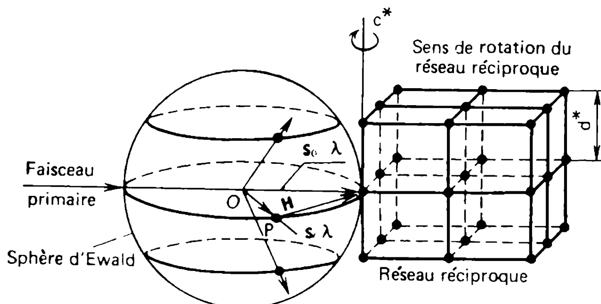


Fig. 1.46. Schéma de la méthode d'un cristal tournant dans l'espace du réseau réciproque

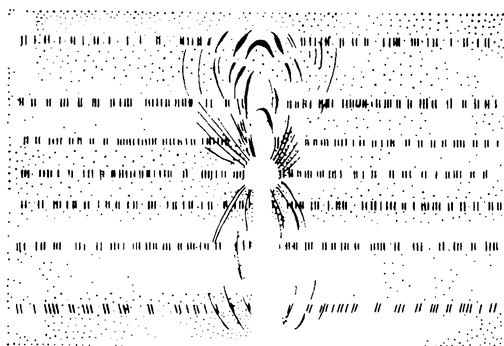


Fig. 1.47. Radiographie typique obtenue par rotation du cristal autour de l'axe *c*

que. Supposons que le réseau réciproque tourne, alors que la sphère d'Ewald est fixe. A l'instant où un nœud du réseau réciproque touche la surface de la sphère d'Ewald, il vérifie l'équation d'interférence $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{H}$, et on observe, par exemple dans la direction *OP*, une réflexion.

Si autour du cristal tournant on place du papier photographique porté par un cylindre, le cristal étant placé le long de l'axe de ce dernier, alors, comme le montrent les figures 1.46 et 1.47, toutes les réflexions de diffraction se rangent sur les lignes de couche. La ligne de couche qui correspond au grand cercle de la sphère de réflexion

dans le plan duquel repose le faisceau primaire, est dite *ligne zéro*. Les indices d'interférence des réflexions de cette ligne, si le cristal tourne autour de l'axe c, sont $hk0$, autour de l'axe b, $h0l$, et autour de a, $0kl$. La ligne suivante, supérieure, après la ligne zéro est la première ligne de couche: toutes les réflexions reposent dans le plan du petit cercle. Lors de la rotation autour de l'axe c les indices d'interférence de cette ligne sont $hk1$, i.e. $l = 1$; pour toutes les réflexions les couches inférieures sont de type $hk\bar{1}$, $hk\bar{2}$, etc.

Une telle radiographie permet de déterminer sans peine la *période d'identité* (le paramètre du réseau) le long de l'axe de rotation. Dans notre cas, le long de l'axe c

$$c = 1/d^* = n\lambda \sqrt{1 + (R/l_n)^2}, \tag{1.38}$$

où R est le rayon de la cartouche cylindrique; l_n, la distance entre la ligne de couche zéro et, par exemple, la première ligne de couche mesurée directement sur la radiographie.

D'après les radiographies obtenues par rotation du cristal autour des axes a et b on détermine les paramètres a et b de la maille.

Pour déterminer le groupe de symétrie ou la maille de Bravais il faut de plus réaliser des radiographies en faisant tourner le cristal autour de la diagonale principale de la maille élémentaire, et autour des diagonales des faces de la maille, pour établir l'absence ou la présence de son centrage. En connaissant les paramètres de la maille, on peut trouver son volume V_m, puis, si la formule chimique du cristal et sa densité ρ sont connues, le nombre d'unités de formule N faisant partie de la maille, et par là même, le nombre d'atomes dont les coordonnées sont à déterminer.

A titre d'exemple considérons le cristal de herdérite; sa formule chimique $CaBePO_4F$, la densité du matériau $\rho = 3 \cdot 10^3$ kg m^3. Dans une maille de volume $V_m = 3{,}62 \cdot 10^{-28}$ m^3, le nombre de molécules de $CaBePO_4F$ est

$$N = \rho V_m/(m_p M) = 4, \tag{1.39}$$

où $m_p = 1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg est la masse du proton; $M = 163$, la masse moléculaire relative.

De cette façon une maille compte quatre molécules de $CaBePO_4F$, ce qui signifie que nous devons déterminer trois coordonnées x, y, z pour 4Ca, 4Be, 4F, 4P et 16O, en tout il faut calculer $3 \times 4Ca + 3 \times 4Be + 3 \times 4F + 3 \times 4P + 3 \times 16O = 96$ coordonnées.

Méthode du goniomètre des rayons X. La radiographie du cristal tournant ne fournit pas toujours une information intégrale sur la figure d'interférence. Quelquefois en appliquant la méthode du cristal tournant plusieurs rayons d'interférence atteignent le même emplacement du papier photographique par suite de la symétrie du

cristal. La méthode du goniomètre des rayons X ne présente pas cet inconvénient. Dans cette méthode on utilise un rayonnement monochromatique, le cristal est entraîné en rotation autour de l'axe retenu, la cartouche avec le papier fixé à un cylindre se déplace d'un mouvement alternatif le long de l'axe du cristal en rotation; aussi, les réflexions sont-elles séparées suivant la troisième coordonnée. On enregistre non pas toute la figure de diffraction, mais une seule ligne de couche, le plus souvent la ligne zéro à l'aide d'un dispositif spécial (fig. 1.48). Dans cette méthode chaque réflexion d'interfé-

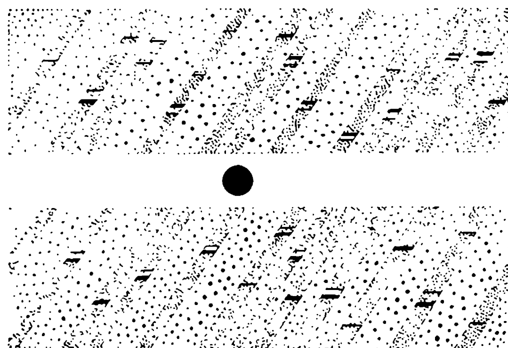


Fig. 1.48. Radiographie typique. Développement de la ligne nulle de la couche lors de la rotation du cristal autour de l'axe *c*

rence atteint un point déterminé du papier et il n'y a pas de recouvrement des réflexions. Un tel développement rend possible avec l'utilisation des sphères de réflexion, la détermination des indices d'interférence, et d'après ces derniers, des lois d'amortissement (voir ci-dessus). Puis on détermine d'après les tables le groupe de symétrie d'espace de Fedorov, i.e. l'assemblage complet des éléments de symétrie, propre au réseau spatial donné, dont la connaissance rend plus facile par la suite le calcul des projections de la densité électronique. Ensuite on détermine les intensités de chaque réflexion et d'après ces intensités, les valeurs des amplitudes structurales pour construire les projections de la densité électronique.

Méthode des poudres (méthode de Debye et Scherrer). Pour étudier la structure des polycristaux on emploie un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ. La radiographie est réalisée soit sur du papier photographique plan comme dans la méthode de Laue (fig. 1.43), soit sur du papier fixé à la surface intérieure d'un cylindre au centre duquel est mis l'échantillon. Pour cet échantillon on utilise soit des rondins de poudres pressées, soit des bouts de fil. Les figu-

res 1.49 et 1.50 donnent des exemples des radiographies obtenues par la méthode de Debye et Scherrer.

Il est facile de comprendre la marche et le caractère de la radiographie de Debye, si l'interférence des rayons X est décrite à l'aide

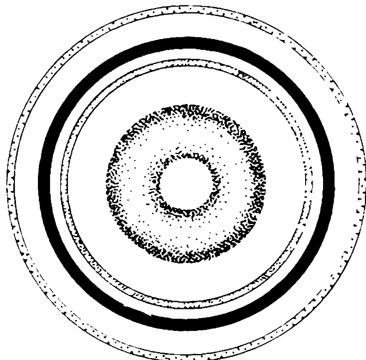


Fig. 1.49. Radiographie obtenue sur un film plan

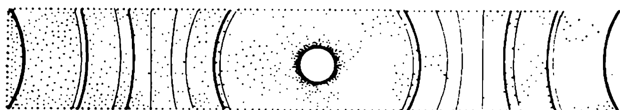


Fig. 1.50. Radiographie obtenue à l'aide d'une chambre cylindrique

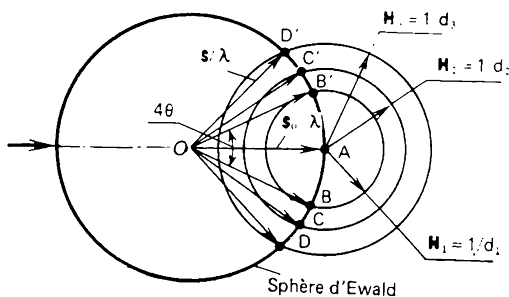


Fig. 1.51. Construction de la sphère d'Ewald pour la méthode des poudres (H_1, H_2, H_3, vecteurs du réseau réciproque qui correspondent aux rayons $1/d_{hkl}$)

du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald. Les polycristaux présentent une association de petits cristaux orientés au hasard. C'est pourquoi dans un espace réciproque un polycristal peut être présenté sous la forme d'un assemblage de sphères concentriques, dont les rayons sont égaux aux valeurs inverses des distances interréticulaires $1/d_{hkl}$ (fig. 1.51). Un faisceau monochromatique de rayons

X atteint un tel paquet de vecteurs inverses $\overline{1}/d_{hkl}$ de centre au point origine A. Portons à partir du point A dans la direction inverse à $\mathbf{s}_0$ la grandeur $1/\lambda$ jusqu'au point O. Menons à partir de ce dernier comme d'un centre une sphère de rayon $1/\lambda$. Si maintenant en tous les points d'intersection de la sphère d'Ewald avec les sphères concentriques ($A, B, C, D, A', B', C', D'$; fig. 1.51) on mène des rayons $1/\lambda$, alors rien que pour ces directions, si on les considère comme les directions du rayon réfléchi (la direction $\mathbf{s}/\lambda$ fait un angle de 2θ

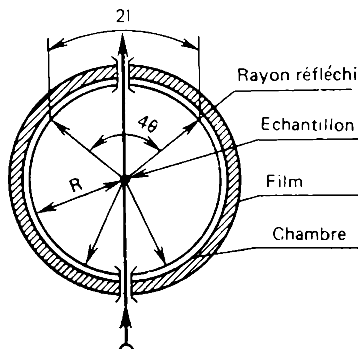


Fig. 1.52. Schéma de la radiographie d'un échantillon polycristallin dans une chambre cylindrique, R est le rayon de la chambre

avec la direction $\mathbf{s}_0/\lambda$), on vérifie l'équation d'interférence (1.27), et par suite, la condition de Bragg-Wulf $n\lambda = 2d \sin \theta$. D'après la figure 1.51 toutes ces réflexions reposent à la surface des cônes de sommet commun en O et d'ouverture égale à 4θ, dont l'axe coïncide avec la direction du rayon primaire.

Lorsque la radiographie est réalisée dans une chambre cylindrique, les cônes des rayons réfléchis croisent le cylindre; il en résulte que les lignes de diffraction forment de petits arcs symétriques suivant la figure 1.50. Etablissons à l'aide de la figure 1.52 la liaison entre les distances $2l$ et les angles de réflexion de Bragg 2θ:

$$2l = 2\theta\,(2\pi R/180), \tag{1.40}$$

où l est exprimée en cm, et θ, en degrés.

En photographiant sur du papier plan la liaison entre θ et le rayon de l'anneau de Debye (voir figure 1.43) est de la forme

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/D, \tag{1.41}$$

où D est la distance de l'échantillon au papier photographique.

CHAPITRE 2

INTERACTION ATOMIQUE. TYPES PRINCIPAUX DES LIAISONS DANS LES SOLIDES

2.1. Classification des solides. Types des liaisons

Jusque-là nous avons considéré un solide comme un système de particules discrètes (atomes, molécules, ions) possédant une structure périodique tridimensionnelle parfaite, en portant surtout l'attention sur les lois de la structure et de la symétrie des réseaux cristallins. Nous n'avions rien dit alors sur les forces qui maintiennent les particules ensemble autour de la position de leur équilibre. Les forces qui maintiennent les particules dans le cristal sont de la même nature que les forces interatomiques qui conditionnent la formation des molécules complexes. A présent on sait exactement que ces forces sont surtout celles d'attraction électrostatique entre les particules à charges opposées (électrons et noyaux) et de répulsion entre les particules de même charge (électrons et électrons, noyaux et noyaux).

Les évaluations des potentiels d'interaction entre les particules d'un cristal montrent que les forces magnétiques y sont très faibles, et les forces gravifiques peuvent être en général négligées. Ainsi, l'allure de l'interaction atomique est déterminée en premier lieu par la structure des couches électroniques des atomes en interaction.

Quelquefois la classification des solides est établie sur la base du caractère des forces interatomiques. D'après cette classification tous les solides forment quatre types : *métalliques*, *covalents*, *ioniques* et *moléculaires*.

Les cristaux des corps inorganiques à *liaison hydrogène*, qui d'après son caractère est surtout une liaison ionique, sont souvent dégagés en un type particulier. La liaison hydrogène est due à l'attraction électrostatique d'un atome d'hydrogène et d'un certain atome à forte charge électrique négative (O, F, N, Cl, etc.). L'exemple classique de tels corps est donné par l'eau à l'état liquide ou solide. La place nous manque ici pour nous attarder en détail à ce type de liaison et nous adressons le lecteur à des ouvrages fondamentaux consacrés à la physique des solides.

Notons qu'il n'existe pas de classification univoque des solides. Ainsi, tous les solides peuvent être classés suivant les propriétés de

symétrie de leurs structures cristallines, ou d'après leurs propriétés électriques. Conformément à la dernière classification les solides sont rangés, comme nous le montrerons au chapitre 7, en *conducteurs* ou *isolants*. Les métaux sont des conducteurs d'électricité typiques (Ag, Cu, Au, etc.), alors que les cristaux ioniques sont des isolants ou diélectriques. Les métaux et les isolants sont séparés par les *semi-métaux* (Bi, Sb) et les *semi-conducteurs* (Si, Ge). Aux basses températures les semi-conducteurs se comportent comme des diélectriques. Les semi-métaux, comme les métaux, laissent passer le courant, bien que la concentration des électrons de conduction y est environ 10^4 fois plus faible que dans les métaux. Cette différence résulte des particularités de la structure électronique.

Dans le présent chapitre nous adoptons la classification des solides fondée sur le caractère des forces d'interaction atomique qui, comme nous l'avons déjà dit, est déterminé par la structure des couches électroniques. En règle générale, tous les électrons de valence périphériques participent aux liaisons interatomiques de la plupart des éléments. Pour Cu, Ag, Au, Eu, Yb, Am, en raison de l'énergie de liaison relativement faible des électrons des couches saturées d^{10}, f^7 et f^{14}, un ou deux électrons de ces couches peuvent également participer aux liaisons interatomiques. Il existe plusieurs éléments dont la couche externe compte un grand nombre d'électrons de valence, mais du fait de leur énergie de liaison élevée avec l'atome ils ne peuvent pas participer tous aux liaisons interatomiques (O, F, Fe, Co, Ni, etc.).

Le nombre d'électrons de valence susceptibles de prendre part aux liaisons interatomiques varie périodiquement avec l'augmentation du numéro atomique Z, phénomène établi par la loi périodique de Mendéléev d'après laquelle toutes les propriétés physico-chimiques changent périodiquement avec la croissance du numéro atomique.

La figure 2.1 visualise la relation entre le premier *potentiel d'ionisation des atomes* J et le numéro atomique. *Le premier potentiel d'ionisation correspond à l'énergie nécessaire pour détacher l'électron d'un atome neutre désexcité.* Le caractère de la relation (2.1) est nettement périodique. Comme le montre la figure 2.1, les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) possèdent par rapport aux autres éléments des potentiels d'ionisation minima : 5,4 ; 5,16 ; 4,35 ; 4,18 ; 3,90 eV respectivement. Les atomes des métaux alcalins n'ont qu'un électron de valence qui se trouve hors de la couche saturée ; sa liaison est donc relativement faible ; il s'ensuit que dans différentes réactions ces éléments perdent facilement l'électron externe pour former des *cations*, ions à charge positive : Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+. Après la perte de l'électron externe, les couches électroniques des atomes correspondants deviennent les mêmes que les couches des atomes des gaz inertes les plus proches (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) à configura-

tion électronique très stable et dont le premier potentiel d'ionisation très grand varie de 12 à 25 eV (fig. 2.1).

Devant les gaz inertes se situent les halogènes (éléments du VIIe groupe du système périodique à valeur du premier potentiel d'ionisation allant de 10 à 18 eV) : F, Cl, Br, I ; il leur manque un électron pour former des couches électroniques stables des atomes des gaz inertes les plus proches ; aussi, s'ajoutent-ils facilement un électron en formant des *anions*, ions négatifs correspondants : F^-, Cl^-, Br^-, I^-. L'énergie *W* libérée lors de l'acquisition d'un électron par un atome neutre désexcité avec la formation d'un anion s'appelle *énergie d'affinité de l'atome et de l'électron*. L'affinité pour un électron

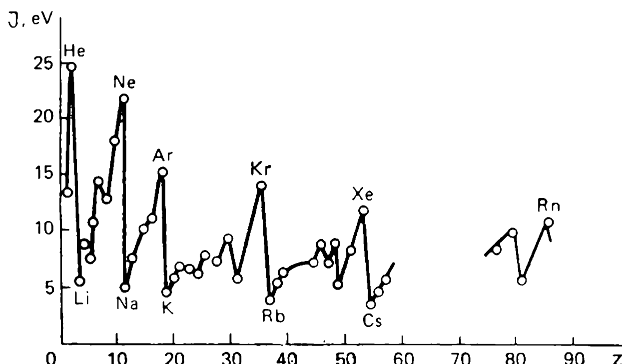


Fig. 2.1. Variation du premier potentiel d'ionisation en fonction du numéro d'ordre de l'élément dans la classification de Mendéléev

est la plus forte dans les atomes des halogènes : F, 3,4 eV ; Cl, 3,6 eV ; Br, 3,4 eV ; I, 3,1 eV. La notion de *valence ionique* déterminée comme le nombre d'électrons que l'atome peut perdre ou acquérir est intimement liée aux notions de potentiel d'ionisation et d'énergie d'affinité électronique. Les métaux alcalins sont positivement univalents, puisqu'ils comptent un électron de plus que les atomes des éléments inertes les plus proches ; par exemple, la valence ionique d'un atome de Na est égale à —1. Les atomes des halogènes sont négativement univalents, il leur manque un électron pour former la couche stable des atomes des gaz inertes les plus proches. Ainsi, pour un atome de Cl la valence ionique est égale à —1. D'une façon analogue, les atomes du IIe groupe en perdant deux électrons peuvent également former des ions à structure électronique des gaz inertes les plus proches : Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} ; par conséquent, ces atomes possèdent une valence positive égale à +2 ; les atomes du IIIe groupe en perdant trois électrons peuvent former des ions de valence +3, etc.

Lors de l'interaction des atomes d'une sorte avec des atomes d'une autre sorte le caractère de la liaison chimique est déterminé par leur pouvoir de capturer ou de perdre un électron de valence. Ce pouvoir est caractérisé par ce qu'on appelle *électronégativité des atomes X*. Au fond, l'électronégativité est le paramètre qui exprime dans un solide concret la tendance des atomes à attirer les électrons. L'électronégativité est la mesure relative de l'interaction des atomes, ce n'est pas une grandeur physique rigoureuse, puisqu'elle n'est pas constante et dépend de la nature de l'autre atome, auquel l'atome considéré est lié chimiquement. Dans une liaison chimique le même atome peut se produire simultanément comme électropositif et électronégatif. L'électronégativité dépend faiblement du type des liaisons et des particularités concrètes de la structure cristalline qui en fait un paramètre objectif des atomes, utile pour la discussion des propriétés des solides.

Pour la valeur approchée de l'électronégativité d'un atome on adopte généralement la moyenne arithmétique du potentiel d'ionisation et de l'énergie de l'affinité électronique:

$$X = {}^1/_2\,(J + W). \tag{2.1}$$

Tous les éléments de la classification périodique de Mendéléev peuvent être rangés en série d'après la valeur de l'électronégativité (*Tableau 2.1*). On y voit que cette valeur varie de 0,7 eV pour Cs à

Tableau 2.1

Valeurs de l'électronégativité X de certains éléments de la classification de Mendéléev

Période	Elément (X, eV)						
1				H (2,1)			
2	Li (1,0)	Be (1,5)	B (2,0)	C (2,5)	N (3,0)	O (3,5)	F (4,0)
3	Na (0,9)	Mg (1,2)	Al (1,5)	Si (1,8)	P (2,1)	S (2,5)	Cl (3,0)
4	K (0,8)	Ca (1,0)	Sc (1,3)	Ge (1,8)	As (2,0)	Se (2,4)	Br (2,8)
5	Rb (0,8)	Sr (1,0)	Y (1,3)	Sn (1,8)	Sb (1,9)	Te (2,1)	I (2,5)
6	Cs (0,7)	Ba (0,9)					At (2,2)

4 eV pour F. Le fluor est l'élément le plus électronégatif. Chaque série du tableau périodique commence par les éléments les plus électropositifs, i.e. les plus aptes à former des ions positifs (les métaux alcalins qui possèdent de faibles énergies d'ionisation et de faibles énergies d'affinité électronique). A droite, à l'autre extrémité de chaque série, reposent les éléments les plus électronégatifs, i.e. ceux qui forment le plus facilement des ions négatifs (les halogènes à grand potentiel d'ionisation et affinité électronique notable). Ainsi, dans la partie gauche du tableau se situent les éléments aux propriétés métalliques les plus exprimées (les métaux), et dans sa partie droite, aux propriétés non métalliques les plus exprimées (métalloïdes). Dans le tableau les métaux et les métalloïdes peuvent être séparés d'une façon conventionnelle. Cette limite est établie d'après des indices chimiques. L'un de ces indices est la dissociation ionique dans les solutions aqueuses du type sels : il en résulte que dans la solution apparaissent des ions hydratés positifs (cations) d'un métal (Na^+, Mg^{2+}, . . .), ainsi que des ions négatifs (anions) d'un métalloïde (Cl^-, S^{2-}, . . .).

La division des éléments chimiquement actifs en métaux et métalloïdes permet d'introduire trois types principaux de liaisons: *métallique*, *covalente* et *ionique*. La liaison entre les métaux fortement électropositifs et les non-métaux électronégatifs est interprétée comme une liaison ionique. Etant donné qu'elle est réalisée entre ions de charge opposée, on l'appelle *hétéropolaire* conformément à la polarité des ions. Les liaisons métallique et covalente sont rapportées aux liaisons homopolaires. La liaison métallique est réalisée entre les métaux et les métaux, et la liaison covalente, entre les non-métaux et les non-métaux ou les métalloïdes. Les types considérés des liaisons ont des cas limites de l'interaction chimique. Dans une situation réelle les liaisons covalentes sous une forme pure sont réalisées rarement et présentent dans une certaine mesure un caractère ionique. Des combinaisons proches des combinaisons parfaitement ioniques sont également peu nombreuses.

La part ionique (le degré d'ionicité ou ionicité tout court) de la liaison covalente peut être évaluée si l'on connaît les électronégativités des atomes A et B en interaction. Notons que dans l'analyse du caractère de la liaison il est d'usage d'envisager non pas les électronégativités propres, mais la différence des électronégativités des atomes interagissants.

Pour évaluer l'ionicité d'une combinaison il est commode d'utiliser l'expression

$$\textit{ionicité relative} = 1 - \exp\left[-0{,}25\,(X_A - X_B)^2\right], \qquad (2.2)$$

où X_A et X_B sont les électronégativités des atomes A et B.

Si l'ionisation relative vaut 1, c'est-à-dire 100 %, la liaison entre les atomes est purement ionique ; si elle est nulle, la liaison est

covalente. Dans l'intervalle de 0 à 1 la liaison est covalente à caractère ionique partiel. Plus la différence des électronégativités est grande, plus les deux éléments reposent loin l'un de l'autre dans la série des électronégativités, plus l'allure ionique de la liaison est évidente.

L'une des confirmations expérimentales du fait que la liaison ionique dans les cristaux doit être envisagée seulement comme un cas limite de la liaison ionique partielle, est que la *charge efficace* de l'atome appartenant à telle ou telle combinaison, déterminée comme la somme algébrique de sa charge négative électronique et positive du noyau, n'est pas en règle générale égale à un nombre entier de charges de l'électron *e* (*Tableau 2.2*).

Tableau 2.2

Charges effectives des atomes de certaines combinaisons

Combinaison	Charge effective	
NaCl	+0,92 *e* (pour Na)	
NaBr	+0,83 *e* (pour Na)	
SiO_2	+1,97 *e* (pour Si),	−0,99 *e* (pour O)
Na_2S	+0,75 *e* (pour Na),	−0,96 *e* (pour S)
ZnS		−0,86 *e* (pour S)

Comme le montre le Tableau 2.2 les charges effectives du même élément sont différentes dans des combinaisons différentes. Par exemple, dans NaCl la charge effective d'un atome de Na est égale à +0,92 *e*, et dans NaBr, à +0,83 *e*. Probablement l'interaction produit la redistribution de la charge entre les atomes jusqu'à ce que la différence entre les électronégativités ne devient nulle. Le même atome pouvant interagir avec des atomes différents dont chacun possède son électronégativité, les charges effectives de l'atome considéré sont différentes dans des combinaisons différentes.

2.2. Energie de liaison

Les forces d'interaction entre les atomes étant de même nature, le problème de la liaison des atomes dans les solides est analogue au problème de leur liaison dans les molécules. Les forces de liaison dans les molécules et les solides ont de nombreux traits communs. La réponse à la question sur les forces de liaison dans les solides est une généralisation de celle obtenue pour les molécules. C'est pourquoi avant de procéder à une évaluation quantitative, examinons d'abord

les forces responsables du maintien des atomes ensemble dans une molécule diatomique.

Soient deux atomes, A et B. S'ils se trouvent loin l'un de l'autre ils se comportent comme des particules libres. L'énergie d'un système constitué de deux atomes isolés est égale à la somme des énergies de ces atomes, qui peut être considérée arbitrairement comme nulle. Les atomes n'interagissent pas tant que la distance r entre eux est grande devant $(r_a + r_b)$, où r_a et r_b sont les rayons des atomes A et B. Si la diminution de cette distance réduit l'énergie du système par rapport à l'énergie totale des atomes isolés, entre les atomes apparaît une force d'attraction, à laquelle correspond la diminution de l'énergie potentielle U (r) du système. Il existe une distance $r = r_0$ où l'énergie U (r) atteint la valeur *minimale* qui correspond à la force F :

$$F = -\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0. \qquad (2.3)$$

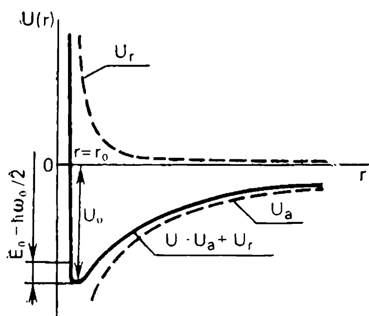


Fig. 2.2. Relation entre l'énergie potentielle totale de l'interaction de deux atomes (courbe continue) et de la distance entre les atomes

Ce minimum existe nécessairement ; s'il n'en était pas ainsi, la molécule ne pourrait pas se former à partir des noyaux situés à une distance finie.

Le rapprochement ultérieur des atomes déclenche entre eux l'action des forces de répulsion qui augmentent rapidement avec la diminution de r, ce qui s'accompagne de la croissance de l'énergie potentielle U (r) [voir (2.3)].

La succession de l'attraction à la répulsion peut être décrite approximativement par la représentation de l'énergie potentielle totale de l'interaction sous la forme de deux termes, dont l'un, négatif, correspond à l'énergie des forces d'attraction, et l'autre, positif, à l'énergie des forces de répulsion :

$$U(r) = U_a(r) + U_r(r). \qquad (2.4)$$

La figure 2.2 schématise les courbes de ces potentiels et la courbe globale qui correspond à l'énergie potentielle totale de l'interaction. Avec $r = r_0$, ce qui correspond à l'énergie minimale du système, les forces d'attraction sont équilibrées par les forces de répulsion $(F_a - F_r = 0)$, il se forme alors la molécule AB à configuration la plus stable, où les noyaux des atomes oscillent avec une pulsation propre ω_0. Notons que près de la position d'équilibre la forme de la courbe $U = U$ (r) est proche d'une parabole, ce qui est rendu évident par le développement de U (r) en série de Taylor au voisi-

nage de $r = r_0$:

$$U(r) = U_0(r_0) + \frac{1}{2}(r - r_0)^2 \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} - \\ - \frac{1}{6}(r - r_0)^3 \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0} + \dots \qquad (2.5)$$

D'après (2.5) pour des écarts pas trop grands de l'atome par rapport à la position d'équilibre (lorsqu'on peut négliger le troisième terme), la force de restauration est proportionnelle à la distance et les atomes vibrent comme des oscillateurs harmoniques. Comme l'enseigne la mécanique quantique, pour le calcul des niveaux énergétiques d'un tel oscillateur on peut utiliser l'expression suivante:

$$E_n = \hbar\omega_0 (n + {}^1/_2) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \qquad (2.6)$$

La profondeur du minimum U_0 est égale à l'énergie de liaison des atomes dans la molécule. *L'énergie de liaison ou l'énergie de cohésion est égale à la différence de l'énergie potentielle du système aux états initial* (1) *et final* (2):

$$U = U_1 - U_2. \qquad (2.7)$$

Pour l'*état initial* du système on adopte ordinairement l'état dans lequel les particules (atomes, molécules, ions) se trouvent l'une par rapport à l'autre à des distances suffisamment grandes et n'interagissent pas entre elles, de sorte qu'on peut poser $U_1 = 0$.

L'*état final* correspond à la disposition d'équilibre des particules avec $T = 0$ K. En partant de ce qui vient d'être dit l'énergie de liaison peut être mise sous la forme:

$$U = -U_2. \qquad (2.8)$$

Compte tenu des oscillations nulles de pulsation ω_0 l'énergie de liaison d'une molécule est égale à $U_0 - \hbar\omega_0/2 = U_0 - E_0$ (voir fig. 2.2).

D'après la formule (2.4) pour évaluer l'énergie de liaison il faut connaître ne serait-ce que sous une forme générale si les potentiels d'attraction U_a et de répulsion U_r dépendent de la distance r entre les atomes. La forme concrète de ces relations est définie par la nature des atomes en jeu.

On voit sans peine que le caractère électrostatique des forces d'attraction permet de présenter leur potentiel par une fonction puissance:

$$U_a = -a/r^m, \qquad (2.9)$$

où a est une constante positive; m, l'exposant de r, à valeur également positive.

Si $m = 1$, le potentiel (2.9) correspond à l'interaction coulombienne courante entre les ions d'énergies opposés, si $m = 6$, comme

nous le verrons par la suite, au potentiel d'attraction dans l'interaction des atomes des gaz inertes.

Pour le potentiel des *forces de répulsion*, dû en premier lieu à la répulsion des noyaux des atomes intéressés et dépendant de l'écartement des noyaux par les électrons qui les entourent, Born et Landé, guidés par les idées classiques, ont obtenu l'expression :

$$U_r = b/r^n, \qquad (2.10)$$

où b, $n > 0$ sont des constantes ; r, la distance entre les centres des atomes en interaction.

Pour déduire la formule du potentiel des forces de répulsion Born et Landé ont choisi le modèle statique de l'atome, où les électrons de la couche à 8 électrons sont répartis suivant les sommets d'un cube. Il est clair que dans l'interaction de tels atomes le potentiel des forces de répulsion doit dépendre de leur orientation mutuelle : or, ceci n'est jamais observé expérimentalement.

Le calcul quantique, où la distribution décrite par le carré du module de la fonction d'onde $|\psi|^2$ remplace la distribution ponctuelle des électrons, réalisé par Born et Mayer, a abouti à une expression semi-empirique du potentiel des forces de répulsion qui s'accorde mieux avec l'expérience :

$$U_r = be^{-r/\rho}, \qquad (2.11)$$

où b et ρ sont des constantes.

En déduisant les formules de l'énergie de liaison nous utiliserons pour le potentiel des forces de répulsion l'expression (2.10) qui simplifie notablement les calculs.

Maintenant mettons l'expression de l'énergie potentielle totale de l'interaction de deux atomes sous la forme

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \qquad (2.12)$$

La fonction U de l'expression (2.12) peut avoir un minimum si l'exposant du potentiel de répulsion est plus grand que celui du potentiel d'attraction, i.e. si l'on vérifie la condition $n > m$. En utilisant (2.12) cherchons la distance d'équilibre r_0 en appliquant la condition du minimum d'énergie $dU/dr = 0$:

$$r_0 = \sqrt[n-m]{nb/(ma)}. \qquad (2.13)$$

En portant r_0 dans la formule (2.12) on trouve l'expression de l'*énergie de cohésion d'une molécule diatomique* :

$$U_0 = -\frac{a}{r_0^m}\left(1 - \frac{m}{n}\right). \qquad (2.14)$$

Etant donné que $n > m$, (2.14) entraîne que l'énergie de cohésion est déterminée surtout par le potentiel des forces d'attraction, alors

que le potentiel des forces de répulsion n'est que son petit additif. Ceci est lié à cette circonstance qu'avec la diminution de r la croissance du potentiel des forces de répulsion est si brusque que sa contribution à l'énergie totale au minimum de la fonction U (r) devient relativement petite.

Dans les cristaux, tout comme dans les molécules, la dépendance de l'énergie de liaison vis-à-vis de la distance interatomique r est déterminée par deux termes principaux: 1) l'attraction des atomes due à l'interaction des électrons de valence, et 2) la répulsion coulombienne des couches internes des carcasses des atomes et la répulsion des noyaux. Un état d'équilibre stable (U_0, r_0) rend impérative la présence d'un minimum d'énergie sur la courbe globale des énergies d'attraction et de répulsion, qui correspond à une configuration stable définie des atomes du réseau cristallin.

L'*énergie de liaison* (ou *de cohésion*) *d'un cristal est l'énergie indispensable pour dissocier le corps en parties constituantes.* Suivant le type du solide, les parties constituantes peuvent être des molécules et des atomes dans les cristaux moléculaires, des atomes dans les cristaux covalents et métalliques, des ions à charge positive ou négative dans les cristaux ioniques.

Vu la configuration des électrons dans les cristaux moléculaires et ioniques différant peu de leur configuration dans les atomes ou les ions isolés, pour le calcul de leur énergie de cohésion on se borne ordinairement à chercher l'énergie potentielle classique du système de particules à symétrie sphérique formant une structure cristalline déterminée. On admet que les forces intervenant entre les atomes ou les ions sont centrales, i.e. que l'énergie potentielle totale du système dépend seulement de la distance entre les particules en interaction localisées dans les nœuds du réseau, et dont l'énergie cinétique est négligeable.

Il s'avère que même de telles approximations plutôt grossières assurent aux évaluations théoriques des énergies de liaison un assez bon accord avec l'expérience.

Si en simplifiant on suppose que l'énergie d'interaction de deux particules (atomes ou ions) du système ne dépend pas de la présence d'autres particules, pour le cristal où la configuration et les états énergétiques des particules équivalentes sont identiques (à l'exception des particules de la couche périphérique), on peut trouver l'énergie d'interaction de tout atome avec les autres atomes et puis toute l'énergie potentielle du cristal.

Soit U (r_{ij}) l'énergie d'interaction potentielle de deux particules d'un cristal, la distance entre elles étant égale à r_{ij}. En retenant dans le volume du cristal pour l'origine le centre de l'i-ième particule et en sommant sur toutes les particules pour $j \neq i$, on trouve l'énergie U_i de l'interaction de l'i-ième particule avec toutes les autres parti-

cules du réseau :

$$U_i = \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \qquad (2.15)$$

Reprenons cette procédure pour $(N-1)$ particules restantes. Alors, l'énergie potentielle totale du réseau d'un cristal à N particules :

$$U = {}^1/_2 NU_i = {}^1/_2 N \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \qquad (2.16)$$

On suppose que N est suffisamment grand pour qu'on puisse négliger les effets superficiels. Le facteur $^1/_2$ de la formule (2.16) apparaît du fait que la sommation tient deux fois compte de l'énergie d'interaction de chaque paire des particules. L'expression (2.16) de l'énergie potentielle est vérifiée aussi bien par des systèmes homogènes, que par des systèmes inhomogènes.

Les résultats mentionnés ne sont justifiés que pour le calcul de l'énergie de cohésion des cristaux moléculaires et ioniques. Dans le cas des cristaux covalents et des métaux, où la configuration des électrons de valence se distingue sensiblement de celle des atomes isolés, les idées classiques ne suffisent déjà plus et il faut appliquer les idées quantiques.

Dans ce qui suit, en évaluant l'énergie de cohésion des métaux, nous nous bornerons à l'approximation grossière du modèle ionique d'un métal, alors que les particularités de la liaison covalente seront expliquées en n'examinant que le problème de la formation d'une molécule d'hydrogène par l'interaction de deux atomes.

2.3. Cristaux moléculaires

On rapporte aux cristaux moléculaires les solides dont les nœuds du réseau cristallin logent soit des molécules identiques à liaisons saturées (H_2, Cl_2, Br_2, I_2), *soit des atomes des gaz inertes* (Ar, Ne, Kr, Xe, Rn). L'hélium est également rangé dans le groupe des gaz inertes. Mais il n'existe pas dans la nature sous une forme cristalline du fait que les forces d'interaction entre ses atomes sont si faibles (sans tenir compte des oscillations nulles leur énergie de cohésion ne fait que $0{,}75 \cdot 10^{-3}$ eV), alors que leur énergie quantique, par rapport à ces forces, est si grande qu'elle est dominante. Il en résulte que sous la pression normale l'hélium ne passe pas à l'état solide jusqu'à 0 K. Pour qu'il passe à l'état solide il faut une pression de $2{,}5 \times 10^6$ Pa.

Les forces très faibles de Van der Waals, qui retiennent ensemble les particules (atomes, molécules) dans le cristal présentent l'une des particularités caractéristiques des cristaux moléculaires. L'énergie de cohésion de ces cristaux est très petite et ne vaut que 0,02 à 0,15 eV (comparez à l'énergie de cohésion des cristaux ioniques ; ainsi, pour NaCl

elle est de l'ordre de 8 eV). Ceci définit pour ces cristaux les températures de fusion très basses (*Tableau 2.3*).

Tableau 2.3

Températures de fusion de certains cristaux moléculaires (*Z* est le numéro atomique de l'élément)

Cristal	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	N_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	CH_4
Z	10	18	36	54	86	7	9	17	35	53	
T_f, K	24,5	83,8	115,9	161,2	202,1	27,1	55,1	171,2	265,8	386,1	90,5

La présence des forces de Van der Waals traduit le fait qu'un atome isotrope neutre (molécule neutre) peut être polarisé sous l'action d'un champ électrique ; même deux atomes isotropes neutres induisent déjà l'un dans l'autre de petits moments électriques dipolaires. L'origine des forces de Van der Waals peut être expliquée en partant des considérations simples suivantes. Les électrons externes des atomes des

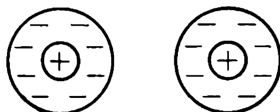


Fig. 2.3. Deux atomes identiques non interagissants d'un gaz inerte. La distribution de la charge a une symétrie sphérique

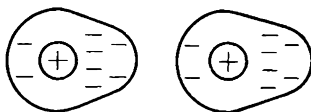


Fig. 2.4. Schéma des nuages électroniques de deux atomes interagissants du gaz inerte

gaz inertes forment des groupes stables très résistants de huit électrons aux états s^2p^6. Il s'ensuit que la présence des atomes voisins intervient faiblement sur le mouvement des électrons. En moyenne dans un atome isolé la charge est répartie suivant une symétrie sphérique (fig. 2.3), la charge positive du noyau est égale à la charge négative de tous les électrons qui l'entourent, l'atome est électriquement neutre et les centres des charges reposent au centre du noyau.

Si deux de tels atomes se trouvent relativement loin l'un de l'autre, ils n'interagissent pas (fig. 2.3). Lorsqu'ils se rapprochent, la charge négative mobile (nuage) de l'un d'eux peut à un certain instant être décalée de façon que les centres des charges positives et négatives ne se confondent plus ; il en résulte un moment électrique dipolaire instantané. Cette séparation des charges (fluctuation) peut être provoquée par l'augmentation de l'énergie de l'atome, par exemple, à la suite d'une collision avec une autre particule. Ainsi, à

chaque instant isolé un atome peut posséder un moment électrique dipolaire distinct de zéro, bien qu'en moyenne dans le temps ce moment soit nul.

Le moment dipolaire instantané d'un atome crée au centre de l'autre atome un champ électrique qui dans cet atome induit également un moment électrique dipolaire, i.e. provoque là aussi la séparation des charges. Ainsi, à mesure que les deux atomes se rapprochent, leur configuration stable devient équivalente à deux dipôles électriques (fig. 2.4).

Etant donné que l'attraction de deux charges opposées plus proches l'une de l'autre (fig. 2.4) augmente avec le rapprochement plus fort que la répulsion de deux charges identiques plus éloignées, il en résulte que les atomes sont attirés l'un vers l'autre.

Le calcul quantique de ces forces d'attraction, pour un système de deux oscillateurs harmoniques identiques placés à la distance r l'un de l'autre, a été réalisé par G. London (1930). Il a obtenu que l'énergie totale de deux oscillateurs diminue sous l'effet de l'interaction de la grandeur inversement proportionnelle à la puissance six de la distance entre eux:

$$\Delta U = -\hbar\omega_0 \frac{\alpha^2}{2r^6} = -\frac{a}{r^6}, \tag{2.17}$$

où ω_0 est la pulsation propre d'un oscillateur harmonique simple; $\hbar = h/(2\pi)$, la constante de Planck; $\alpha = P/E$, la polarisabilité de l'oscillateur (de l'atome); P, le moment dipolaire; E, l'intensité du champ électrique; a, une constante.

La diminution de l'énergie (2.17) correspond à l'apparition de la force d'attraction entre les oscillateurs, dont la variation est inversement proportionnelle à la puissance sept de la distance et qui dépend de la polarisabilité α. On sait que celle-ci détermine également les propriétés optiques des cristaux, en particulier, la dispersion de la lumière (variation de la vitesse de la lumière et de l'indice de réfraction du milieu en fonction de la fréquence); c'est pourquoi les forces moléculaires sont dites parfois *dispersives*.

La diminution de l'énergie des atomes lors de leur rapprochement est rendue possible dans le cas de la mise en ordre des moments dipolaires. Ceci se manifeste par le mouvement accordé des électrons des atomes voisins. D'après les travaux récents de L. Yansen, l'interaction des atomes des gaz inertes donne également lieu, dans une certaine mesure, à l'échange en électrons de valence. Ainsi, dans le réseau cristallin de l'argon cet échange absorbe 0,1 % de l'énergie de liaison. Nous verrons par la suite qu'un tel échange est caractéristique des liaisons covalentes.

Les forces moléculaires interviennent non seulement entre les atomes des gaz inertes, mais aussi entre d'autres atomes s'ils se trouvent assez près l'un de l'autre, i.e. lorsque le mouvement des

électrons des atomes voisins n'est pas soumis aux changements radicaux, mais ne subit qu'une faible perturbation.

Le rapprochement ultérieur des atomes provoque le recouvrement des couches électroniques et entre les atomes apparaissent des forces de répulsion notables. Dans le cas des gaz inertes la répulsion est due surtout à l'action du principe d'exclusion de Pauli. Lorsque les couches électroniques se recouvrent, les électrons du premier atome tendent à occuper en partie les états du second. Puisque les couches électroniques des atomes des gaz inertes sont stables et tous les états énergétiques occupés, lors du recouvrement des couches les électrons doivent passer aux états quantiques libres à énergie plus élevée, du fait que d'après le principe de Pauli les électrons ne peuvent pas occuper la même région de l'espace sans augmenter leur énergie cinétique. L'augmentation de celle-ci augmente l'énergie totale du système de deux atomes en interaction et, par suite, conduit à l'apparition des forces de répulsion.

Pour que le potentiel total du type (2.12) possède un minimum, il faut qu'à de faibles distances le potentiel des forces de répulsion soit plus grand que celui des forces d'attraction. Il est d'usage de représenter le potentiel des forces de répulsion sous la forme d'une loi de puissance: $U_r = b/r^n$, où l'exposant n est égal à 12, bien qu'il ne soit pas aussi bien justifié que l'exposant 6 du potentiel des forces d'attraction; pourtant, l'expression $U_r = b/r^{12}$ est une approximation bien simple.

Maintenant l'énergie potentielle totale d'interaction des deux atomes se trouvant à la distance r_{ij} l'un de l'autre peut être mise sous la forme

$$U = -\frac{a}{r_{ij}^6} + \frac{b}{r_{ij}^{12}}, \qquad (2.18)$$

où a et b sont des constantes positives.

Ordinairement, au lieu de (2.18) pour décrire l'interaction des atomes électriquement neutres et des molécules électriquement neutres et non polaires on utilise le *potentiel de Lennard-Jones*:

$$U = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right]. \qquad (2.19)$$

Le potentiel (2.19) dépend de deux paramètres: $\varepsilon = (b/a)^{1/6}$ et $\sigma = a^2/(4b)$. Le paramètre σ correspond à la distance interatomique à laquelle l'énergie potentielle totale est nulle, et le paramètre ε a la dimension de l'énergie et est égal au minimum de l'énergie potentielle pour $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. La distance σ est égale au rayon de la sphère d'imperméabilité des atomes intéressés, alors que r_0 caractérise le rayon d'interaction des forces interatomiques. Les paramètres ε et σ s'obtiennent à partir des mesures expérimentales des grandeurs

thermodynamiques dans la phase gazeuse: *coefficients viriels, coefficients de viscosité et coefficients de Joule-Thomson.*

Les coefficients viriels $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$, ... figurent dans le développement viriel de l'équation d'état thermodynamique d'un gaz

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots$$

(p, pression; V, volume; T, température thermodynamique; R, constante molaire du gaz). Les coefficients viriels dépendent seulement de la température et sont déterminés complètement par cette dernière et le potentiel d'interaction des molécules du gaz. En particulier

$$B(T) = {}^1/_2 \int_V (1 - e^{-U(r)/(k_B T)})\, dV,$$

où $U(r)$ est le potentiel d'interaction entre les molécules (atomes) du gaz; k_B, la constante de Boltzmann. D'après les coefficients viriels connus obtenus avec les isothermes de l'équation d'état, on peut déterminer la forme du potentiel $U(r)$ et donc, ε et σ.

Si r_{ij} de (2.19) est exprimé en unités de distance r entre les voisins les plus proches ($r_{ij} = r\delta_{ij}$) et puis si l'on porte (2.19) dans (2.16), on obtient pour l'*énergie potentielle totale du réseau du cristal* comportant N atomes l'expression

$$U(r) = 2N\varepsilon\, [A_{12}(\sigma/r)^{12} - A_6(\sigma/r)^6], \tag{2.20}$$

où $A_{12} = \sum_{j \neq i} (1/\delta_{ij}^{12})$; $A_6 = \sum_{j \neq i} (1/\delta_{ij}^6)$ sont les *sommes structurales* dépendant seulement du type de la structure cristalline.

D'après les données de Johnson et Ingham, pour le réseau à faces centrées $A_{12} = 12,13$ pour $m = 12$ et $A_6 = 14,15$ pour $m = 6$. Ceci rend clair que lorsque les exposants n et m sont grands, dans le calcul de l'énergie d'interaction de l'i-ième atome avec tous les autres atomes du réseau, il n'y a que les atomes les plus proches qui assurent un apport à la somme structurale.

Pour trouver l'énergie de cohésion d'un cristal il faut connaître la distance d'équilibre r_0 déterminée à partir du minimum d'énergie $dU/dr = 0$ [expression (2.20)]:

$$r_0 = \left(2\frac{A_{12}}{A_6}\right)^{1/6} \sigma = \left(2\frac{12,13}{14,15}\right)^{1/6} \sigma = 1,09\sigma. \tag{2.21}$$

En portant la valeur de r_0 dans la formule (2.20) on obtient l'expression de l'*énergie de cohésion d'un cristal moléculaire*:

$$U_0 = -N\varepsilon\frac{A_6^2}{2A_{12}} = -8,6N\varepsilon. \tag{2.22}$$

Comme le montre le tableau 2.4 les valeurs de l'énergie de cohésion calculées d'après (2.22) relatives à un atome ($U_0 = -8,6\varepsilon$) s'accor-

dent assez bien avec les valeurs expérimentales des chaleurs de sublimation des gaz inertes.

Les faibles divergences que présente le *Tableau 2.4* entre les valeurs théoriques et expérimentales résultent de ce que les oscillations nulles des atomes à $T = 0$ K ont été négligées.

Tableau 2.4

Valeurs théoriques et expérimentales des paramètres caractéristiques du potentiel de Lennard-Jones et les énergies de cohésion de certains cristaux moléculaires *

Cristal	$\sigma \cdot 10^{-1}$, nm (exp)	$r_0 \cdot 10^{-1}$, nm		ε, eV (exp)	$U_0 = 8,6\ \varepsilon$, eV (théor)	U_0, eV (exp)
		(exp)	(théor)			
Ne	2,74	3,14	2,99	0,0031	—0,027	—0,02
Ar	3,40	3,75	3,71	0,0104	—0,089	—0,08
Kr	3,65	4,00	3,98	0,0140	—0,120	—0,11
Xe	3,98	4,35	4,34	0,0200	—0,172	—0,17

* Données empruntées à l'article : Bernardes N. Phys. Rew., 112, 1534 (1958).

Notons que plus la masse de l'atome (le numéro atomique) est grande, plus l'énergie de cohésion et la température de fusion des cristaux moléculaires sont élevées (*Tableau 2.3*). Ceci découle du fait qu'avec l'augmentation du numéro atomique d'un élément le nombre d'électrons croît, la couche électronique devient plus meuble et lors de l'interaction des atomes se prête facilement à la déformation ; or, cela signifie que les moments dipolaires augmentent, ce qui conduit à la croissance de l'énergie de cohésion. En vertu de cette circonstance, aux mêmes température et pression les divers corps à numéros atomiques différents peuvent se trouver en états d'agrégation distincts. Ainsi, à la température ordinaire le fluor ($Z = 9$) est un gaz, le brome ($Z = 35$), un liquide, et l'iode ($Z = 53$), un cristal.

D'après le calcul et l'expérience pour les cristaux des gaz inertes la structure la plus stable est celle à faces centrées.

Ainsi, dans le cas des cristaux des atomes chimiquement inactifs et entre les molécules à liaisons saturées des cristaux moléculaires les forces d'attraction principales sont celles de Van der Waals. En toute rigueur, ces forces ne sont pas purement paires, comme on le suppose en calculant l'énergie de cohésion avec l'utilisation du potentiel de Lennard-Jones. Il est clair que l'interaction de deux atomes en présence d'un troisième déclenche la redistribution des charges positives et négatives des atomes, et par suite, la variation de l'énergie d'interaction entre eux. Dans le cas des atomes neutres, ces

forces peuvent être envisagées comme paires à de grandes distances, lorsque les lois de puissance a/r^6 et b/r^{12} sont observées. Dans l'approximation des interactions paires, les forces de Van der Waals sont de plus des forces centrales intervenant à courtes distances du fait que dans l'expression de la force d'attraction figure la distance à la puissance moins sept.

2.4. Cristaux ioniques

Les cristaux ioniques présentent des combinaisons à caractère ionique dominant dans la liaison chimique, à la base de laquelle il y a l'interaction électrostatique des ions chargés. Les représentants typiques des cristaux ioniques sont les halogénures des métaux alcalins de structure, par exemple, du type NaCl ou CsCl.

Lorsque se forment des cristaux du type sel gemme (NaCl) les atomes des halogènes (F, Cl, Br, I) qui jouissent d'une forte affinité électronique, capturent les électrons de valence des métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) à faible potentiel d'ionisation (voir figure 2.1) ; il se forme alors des ions positifs et négatifs dont les couches électroniques sont semblables aux couches saturées s^2p^6 à symétrie sphérique des gaz inertes les plus proches (par exemple, la couche de Na^+ est analogue à celle de Ne, et la couche de Cl^-, à celle de Ar). Sous l'effet de l'attraction coulombienne des anions et des cations on observe le recouvrement des six orbitales p externes et il se forme un réseau de type NaCl, dont la symétrie et le nombre de coordination, égal à 6, correspondent à six liaisons de valence de chaque atome avec ses voisins (fig. 2.5). Ce qui importe, c'est que le recouvrement des orbitales p s'accompagne de la diminution des charges nominales (+1 pour Na et −1 pour Cl) des ions jusqu'à des valeurs réelles peu grandes par suite du décalage de la densité électronique dans les six liaisons de l'anion vers le cation, de façon que la charge réelle des atomes de la combinaison s'avère, par exemple, pour Na égale à +0,92 e, et pour Cl, la charge négative devient aussi plus petite que −1 e.

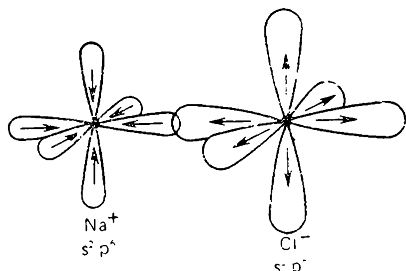


Fig. 2.5. Mécanisme ionique de la formation des liaisons interatomiques dans les structures du type NaCl.
Les flèches montrent la direction du déplacement de la densité électronique

La diminution, dans les combinaisons, des charges nominales des atomes jusqu'à des valeurs réelles témoigne que même l'interaction des éléments les plus électronégatifs et électropositifs forme des combinaisons où la liaison n'est pas purement ionique.

Le mécanisme décrit assure non seulement la formation des halogénures des métaux alcalins, mais aussi des nitrures, des carbures des métaux de transition polyvalents, dont la plupart a une structure du type NaCl.

La liaison ionique n'étant ni directionnelle ni saturée, les cristaux ioniques sont caractérisés par de grands nombres de coordination. Les particularités principales de la structure des cristaux ioniques sont décrites sur la base du principe des empilements compacts des sphères de rayons définis (voir Ch. 1). Ainsi, dans la structure de NaCl les gros anions de Cl forment un empilement compact cubique, où toutes les cavités octaédriques sont peuplées par les cations de Na plus petits suivant la dimension. Telles sont les structures de KCl, de RbCl et de nombreuses autres combinaisons. Le nombre de coordination des cations à dimensions toujours plus petites que celles des anions, dépendent de la relation des rayons r_c/r_a (r_c est le rayon du cation ; r_a, le rayon de l'anion).

Parmi les cristaux ioniques il y a la plupart des diélectriques à valeur élevée de la résistivité électrique. A la température ordinaire la conductivité électrique de ces cristaux est plus de vingt ordres plus faible que celle des métaux. Elle est réalisée là surtout par des ions. Dans le domaine visible du spectre électromagnétique la plupart des cristaux ioniques sont transparents.

Au sein des cristaux ioniques l'attraction est surtout conditionnée par l'interaction coulombienne des ions chargés. Les ions à charges opposées sont également sollicités par une répulsion due, d'une part, à la répulsion des charges de même signe, et, de l'autre, à l'action du principe d'exclusion de Pauli, chaque ion possédant des configurations électroniques stables des gaz inertes à couches saturées. Nous avons déjà discuté d'une telle situation au § 2.3 en examinant la nature des forces de répulsion dans l'interaction des atomes des gaz inertes. Du point de vue de ce qui vient d'être dit, en simplifiant le modèle d'un cristal ionique on peut admettre que les ions représentent des sphères chargées imperméables rigides, bien qu'en fait sous l'action des champs électriques des ions voisins, la polarisation perturbe quelque peu la forme à symétrie sphérique des ions.

Dans les conditions de l'existence simultanée des forces d'attraction et des forces de répulsion, la stabilité des cristaux ioniques s'explique par la distance entre les charges de signes contraires plus petite que celle entre les charges de même signe. De ce fait les forces d'attraction dominent sur les forces de répulsion.

Là encore, comme dans le cas des cristaux moléculaires, pour calculer l'énergie de cohésion nous allons nous guider par les idées classiques ordinaires, en admettant que les ions reposent dans les nœuds du réseau cristallin (position d'équilibre), leur énergie cinétique est négligeable et les forces intervenant entre les ions sont centrales. Cette dernière affirmation est parfaitement juste pour les cristaux

ioniques du fait que l'énergie potentielle d'interaction des deux ions ne dépend que de la distance entre eux, la force étant dirigée suivant la ligne qui réunit les ions.

L'expression de l'énergie d'interaction de deux ions i et j situés dans le cristal formé d'ions de charges Z_1e et Z_2e distants de r_{ij} l'un de l'autre, compte deux termes:

$$U_{ij} = \pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}, \tag{2.23}$$

où le premier correspond au potentiel des forces d'attraction, et le deuxième, au potentiel des forces de répulsion.

En posant $r_{ij} = r\delta_{ij}$, où $r = r_a + r_c$ est la distance entre les ions voisins les plus proches, et en sommant sur tous les ions avec $i \neq j$, cherchons l'énergie d'interaction du i-ième ion avec tous les autres ions:

$$U_i = -\frac{AZ_1Z_2e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \tag{2.24}$$

Ici

$$A = \sum_{j \neq i} (\pm 1/\delta_{ij}) ; \quad B = b \sum_{j \neq i} (1/\delta_{ij}^n) \tag{2.25}$$

sont les sommes structurales. *La somme structurale A s'appelle constante de Madelung, elle dépend du nombre de coordination et du type de la structure cristalline.* Si la charge du i-ième ion est négative, les signes « plus » et « moins » se rapportent respectivement aux ions positifs et négatifs.

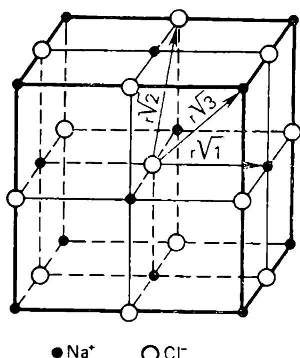


Fig. 2.6. Calcul de la constante de Madelung pour la structure de NaCl

Dans les calculs de la constante de Madelung il faut être très prudent, puisque A est une série semi-convergente et sa somme dépend de l'ordre de sommation.

A titre d'exemple considérons le calcul de la constante de Madelung pour la structure de NaCl (fig. 2.6). Choisissons un ion négatif Cl^- comme initial. Désignons par r la distance la plus courte entre les ions Cl^- et Na^+. Alors,

$$\frac{A}{r} = \frac{1}{r} \sum_{j \neq i} \frac{1}{\delta_{ij}} = \frac{1}{r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right). \tag{2.26}$$

Les nombres $+6$, -12, $+8$, -6, $+24$, etc., apparaissent du fait qu'à la distance de $r\sqrt{1}$ l'ion Cl^- est entouré de 6 ions Na^+, à la distance de $r\sqrt{2}$, de 12 ions Cl^-; le groupe suivant se compose de 8 ions Na^+ à la distance de $r\sqrt{3}$, puis viennent 6 ions Cl^- à la distance de $r\sqrt{4}$, ensuite 24 ions Na^+ à la distance de $r\sqrt{5}$, etc.

Pour assurer la convergence de la série (2.26) il faut disposer ses termes de façon que ses parties positive et négative se compensent presque. Dans notre exemple de NaCl cette procédure conduit à $A = 1{.}748$.

En utilisant l'expression (2.24) écrivons l'énergie totale $U(r)$ du réseau d'un cristal comportant $2N$ ions sous la forme

$$U(r) = NU_i = -N\left(\frac{Z_1Z_2e^2A}{r} - \frac{B}{r^n}\right). \tag{2.27}$$

Dans les cas courants l'énergie de cohésion des cristaux ioniques se calcule non pas pour un mais pour deux ions; nous avons donc pris un cristal qui compte $2N$ ions; par conséquent, dans (2.27) N signifie le nombre de paires ioniques.

A l'état d'équilibre ($r = r_0$) l'énergie $U(r)$ est minimale

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0} = N\left(\frac{Z_1Z_2e^2A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}}\right) = 0. \tag{2.28}$$

On en tire après avoir porté dans (2.28) la valeur de $B = (Z_1Z_2e^2A/n) \times r_0^{n-1}$, l'énergie de cohésion d'un cristal ionique par paire ionique:

$$U(r_0) = -\frac{Z_1Z_2e^2A}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{2.29}$$

(*formule de Born-Landé*).

Si l'on admet que les charges des ions et la structure du cristal sont connues et l'on peut alors calculer la constante de Madelung et $r_0 = r_a - r_c$, alors, pour obtenir l'énergie de cohésion il faut encore connaître n, l'exposant du potentiel des forces de répulsion. Cet exposant est ordinairement déterminé d'après la *compressibilité du cristal* $\varkappa$. Par définition

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}, \tag{2.30}$$

où V est le volume du cristal; p, la pression. Pour 0 K, $\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V$, c'est-à-dire

$$\frac{1}{\varkappa} = V\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}. \tag{2.31}$$

Le volume du cristal $V = \gamma N r^3$, où N est le nombre de paires d'ions; γ, le facteur d'ordre 1 qui dépend du type de la structure. Ainsi, pour la structure de NaCl, le volume occupé par N molécules $V = 2Nr^3$, où $r = r_a + r_c$ est la distance entre les ions les plus proches; $\gamma = 2$. Ceci résulte du fait que le volume occupé par une molécule est égal à $1/4a^3$, où le paramètre de la maille cubique de NaCl $a = 2r$. Pour CsCl le facteur $\gamma = 1{,}54$; pour ZnS à structure de wurtzite, $\gamma = 3$, etc. En utilisant les expressions (2.27), (2.28) et (2.31), on obtient

$$n = 1 + \frac{4\pi\varepsilon_0 9\gamma r_0^4}{Z_1Z_2e^2A\varkappa}. \tag{2.32}$$

Le facteur $4\pi\varepsilon_0$ apparaît en écrivant le potentiel d'attraction coulombien de (2.23) en SI : $\varepsilon_0 = 1/(4\pi\cdot 9\cdot 10^9)$ F/m est la constante électrique.

En portant dans (2.32) les valeurs connues pour NaCl : $Z_1 = Z_2 = 1$; $A = 1{,}748$; $\gamma = 2$; $r_0 = 2{,}81\cdot 10^{-10}$ m ; $e = 1{,}6\cdot 10^{-19}$ C ; $\varkappa = 3{,}3\cdot 10^{-11}$ m²/N, on obtient $n = 9{,}4$ et l'énergie potentielle totale d'une paire d'ions [voir (2.29)] qui vaut $-12{,}9\cdot 10^{-19}$ J (~ -8 eV). Ceci s'accorde bien avec la valeur ($-7{,}9$ eV) obtenue expérimentalement à l'ambiante. On voit sans peine que la contribution principale (90 %) dans l'énergie de cohésion est due à l'interaction électrostatique et 10 % seulement revient au potentiel des forces de répulsion.

Notons que pour la plupart des cristaux ioniques l'exposant n varie de 6 à 10.

La formule (2.29) de l'énergie de cohésion d'un cristal ionique obtenue par la théorie de Born-Landé n'est pas parfaitement théorique puisque les valeurs de n nécessaires pour le calcul sont déterminées expérimentalement. Dans ces conditions la divergence entre les données du calcul et de l'expérience ne dépasse ordinairement pas 3 %.

L'accord entre l'expérience et la théorie peut être amélioré si dans la formule de l'énergie (2.27), au lieu du potentiel puissance des forces de répulsion de Born, on utilise un potentiel exponentiel plus réel $U_{\text{rép}} = b e^{-r/\rho}$. Dans ce cas l'énergie du cristal s'écrit :

$$U(r) = -N\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r} - B e^{-r/\rho}\right). \tag{2.33}$$

La dérivée avec $r = r_0$:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = N\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0^2} - \frac{1}{\rho} B e^{-r_0/\rho}\right) = 0. \tag{2.34}$$

Alors, la formule de l'énergie de cohésion d'un cristal devient

$$U(r_0) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \tag{2.35}$$

(*formule de Born-Mayer*).

Le coefficient ρ se calcule également d'après la compressibilité du cristal :

$$\frac{r_0}{\rho} = 2 + \frac{9\gamma r_0^4 4\pi\varepsilon_0}{Z_1 Z_2 e^2 A \varkappa}. \tag{2.36}$$

Si l'on porte dans (2.26) les données pour NaCl, on obtient

$$r_0/\rho = 10{,}46.$$

Il s'ensuit que l'interaction de répulsion se manifeste dans une région de dimension $\rho \approx 3\cdot 10^{-11}$ m.

La formule (2.35) de l'énergie de cohésion présente cet avantage notable qu'elle est plus justifiée théoriquement, et ce qui importe surtout, c'est la variation de la grandeur ρ, qui est sensiblement plus faible que celle de n. Son écart maximal de la valeur moyenne $\bar{\rho} = 0{,}345$ ne dépasse pas 6 %.

Dans le cas général du calcul de l'énergie de cohésion des cristaux ioniques il faut également tenir compte des vibrations nulles du réseau et des forces d'interaction moléculaires. Pour une paire ionique la formule de Born-Mayer devient

$$U(r_0) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} + B e^{-r_0/\rho} - \frac{C}{r_0^6} + E_0, \qquad (2.37)$$

où C/r_0^6 est l'énergie de Van der Waals; E_0, l'énergie des vibrations nulles.

Les précisions mentionnées n'interviennent pas sur la conclusion principale suivant laquelle 90 % de l'énergie de cohésion sont dus aux forces d'attraction coulombiennes. Le rayon d'action de ces forces est assez grand, étant donné que le potentiel inversement proportionnel à la distance change assez lentement.

2.5. Cristaux covalents

On range dans cette catégorie les solides dont la structure cristalline est constituée par une liaison covalente. Les cristaux typiques à liaison covalente pure sont le diamant, ainsi que le silicium, le germanium, l'étain gris dont la structure s'identifie à celle du diamant (voir fig. 1.28).

Il existe une grande classe des combinaisons diamantifères $A^{III}B^{V}$, $A^{I}B^{VI}$, $A^{I}B^{VII}$ à structure du type de sphalérite et de wurtzite (voir fig. 1.26 et 1.27), lors de leur formation la liaison covalente s'accompagne toujours d'une composante de liaison ionique complémentaire, qui croît avec le passage des combinaisons $A^{III}B^{V}$ à $A^{I}B^{VII}$. Généralement, les cristaux covalents sont des semi-conducteurs.

La liaison covalente est de même origine que la liaison dans les molécules homopolaires (H_2, Cl_2, I_2, . . .); *elle est conditionnée par l'interaction d'échange électronique entre les atomes.* Dans les cristaux moléculaires (H_2, Cl_2, I_2, . . .) la liaison covalente est localisée dans la molécule entre les noyaux, les molécules sont retenues ensemble par de faibles forces de Van der Waals. Pourtant, dans le cas du diamant ou du graphite quelques électrons de valence sont communs pour l'atome et plusieurs de ses voisins; il est donc impossible de dégager un groupe d'atomes quelconque qui pourrait être envisagé comme chimiquement saturé (fig. 2.7). De ce point de vue un diamant présente une molécule géante.

Si l'on attribue des liaisons correspondantes à des paires d'atomes déterminés, on peut les considérer comme des forces appariées

agissant à courte distance. Toutefois, ces forces ne sont pas toujours centrales. Ainsi, dans une molécule de H_2 l'énergie de la liaison chimique ne dépend que de la distance entre les atomes, alors que dans le diamant, les atomes voisins tendent à se disposer dans un ordre défini, et pour le calcul de l'énergie il faut connaître non seulement les distances qui les séparent, mais encore les valeurs des angles de valence. Dans le diamant un atome de carbone est entouré d'autres atomes de carbone formant un tétraèdre (fig. 2.8) et l'angle α entre deux liaisons voisines fait environ 109°.

L'étude quantitative des forces de cohésion covalentes est très compliquée puisque le mouvement des électrons au cours de l'interac-

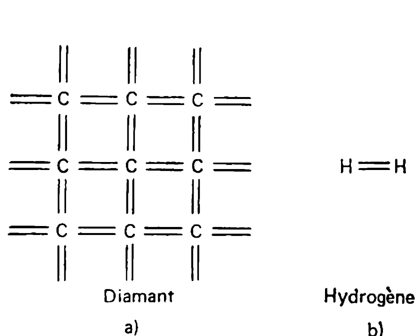


Fig. 2.7. Schématisation des liaisons dans la structure du diamant (*a*) et dans la molécule d'hydrogène (*b*).

Chaque atome de carbone fournit quatre électrons de valence à la liaison. Dans la molécule d'hydrogène chaque atome fournit à la liaison un électron et la liaison s'avère localisée

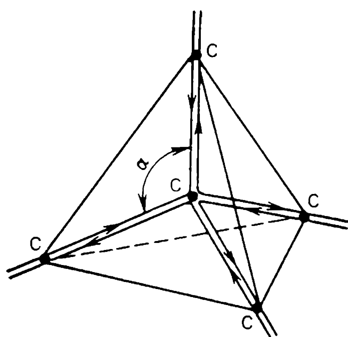


Fig. 2.8. Disposition tétraédrique des atomes de carbone dans la structure de diamant.

Les flèches indiquent la direction d'échange en électrons

tion des atomes subit un chan ement radical vis-à-vis de leur mouvement dans les atomes isolés, impossible déjà à décrire en partant des idées classiques ordinaires et imposant l'application des concepts de la mécanique quantique.

Pour comprendre en principe la liaison covalente nous allons nous borner à l'examen du mécanisme de la formation d'une molécule H_2 par l'interaction de deux atomes d'hydrogène.

La couche externe d'un atome d'hydrogène à l'état isolé compte $1s^1$ électron, de sorte qu'il lui manque un électron pour former la couche saturée de l'hélium, gaz inerte le plus proche. Le rapprochement progressif de deux atomes d'hydrogène rend possible le recouvrement des couches électroniques et la transition de l'électron du premier atome au deuxième et du deuxième au premier. De plus, le recouvrement peut se produire sans transition des électrons aux niveaux énergétiques plus élevés: les couches électroniques ne sont

pas tout à fait saturées et le principe d'exclusion de Pauli permet un tel recouvrement.

Si lors du recouvrement l'énergie d'un système de deux atomes en interaction est plus faible que l'énergie du système où les atomes sont isolés (i.e. situés à une distance relativement grande l'un de l'autre), le recouvrement peut faire apparaître des forces d'attraction qui seront remplacées par les forces de répulsion des noyaux rapidement croissantes en vertu du rapprochement ultérieur des atomes. A une certaine distance entre les noyaux, qui correspond à l'énergie minimum du système, les forces d'attraction sont équilibrées par les forces de répulsion, et il se forme une molécule H_2 dont la couche électronique est identique à celle du gaz inerte hélium. Une telle molécule ne possède pas d'atomes d'hydrogène, elle ne contient que les parties constitutives de ces atomes: deux protons et deux électrons. Pour les deux noyaux les électrons qui faisaient partie des atomes isolés deviennent communs, ou comme on dit, collectifs. De plus, puisque les électrons sont parfaitement identiques, leur échange de place ne modifie pas l'état du système.

Du point de vue de la mécanique quantique le comportement des électrons de valence dans les atomes est décrit par la fonction d'onde $\psi(r)$, où r est la distance du centre du noyau au site de l'électron.

Considérons deux atomes isolés a et b, dans lesquels le comportement des électrons de valence est décrit respectivement par les fonctions d'onde ψ_a et ψ_b. Supposons que $\mathscr{E}_a$ est l'énergie de l'atome a et $\mathscr{E}_b$ l'énergie de l'atome b de façon que $\mathscr{E}_a + \mathscr{E}_b$ est l'énergie du système formé. Lorsqu'ils se rapprochent d'une distance de l'ordre de la somme des rayons atomiques, le recouvrement des fonctions d'onde devient important. Quand les électrons de valence se trouvent dans l'espace internucléaire, les champs électriques dus aux atomes sont à peu près identiques et la collectivisation des électrons de valence qui se déplacent alors dans le champ de deux atomes devient alors possible.

Le comportement collectif des atomes est décrit par ce qu'on appelle la *fonction d'onde moléculaire* ψ, qui présente des traits des *fonctions d'onde non perturbées* ψ_a et ψ_b.

Pour résoudre le problème du comportement des électrons mis en commun, considérons les états stationnaires d'un système décrits par l'équation de Schrödinger, où le temps ne figure pas:

$$\hat{H}\psi = \mathscr{E}\psi, \tag{2.38}$$

où $\hat{H} = \hat{K} + U$ est l'opérateur hamiltonien; $\hat{K}$, l'opérateur de l'énergie cinétique; U, l'énergie potentielle du système; $\mathscr{E}$, son énergie totale.

Une molécule de matière se compose dans la plupart des cas de plusieurs électrons et de plusieurs noyaux atomiques; l'opérateur

de l'énergie cinétique compte donc deux parties, dont l'une correspond à l'énergie cinétique du mouvement des noyaux, et l'autre, à l'énergie cinétique du mouvement des électrons. L'énergie potentielle du système est égale à l'énergie électrostatique totale.

En étudiant le mouvement d'un système composé de plus de deux particules, la solution de l'équation de Schrödinger ne peut être qu'approchée. La masse des noyaux étant sensiblement plus grande que celle des électrons, les noyaux dans une molécule se déplacent bien plus lentement que les électrons, ce qui rend possible une description séparée du mouvement des noyaux et de celui des électrons.

L'hypothèse d'une *faible vitesse du mouvement des noyaux* permet en première approximation d'omettre dans (2.38) l'opérateur de leur énergie cinétique et de considérer les *coordonnées des noyaux comme des paramètres fixes*. Cette description du comportement d'un système porte le *nom d'approximation adiabatique* (voir Ch. 7).

Sous les hypothèses avancées dans l'équation de Schrödinger on peut conserver pour les molécules et les cristaux rien que les termes relatifs à la partie électronique. La fonction d'onde moléculaire deviendra également plus simple et ne sera fonction que des coordonnées des électrons:

$$\psi = \psi\,(x_1,\ y_1,\ z_1,\ x_2,\ y_2,\ z_2,\ \ldots). \qquad (2.39)$$

De nombreuses méthodes approchées de la résolution de l'équation de Schrödinger s'inspirent d'un *principe* dit *variationnel*; nous l'examinerons sous ses traits généraux sur l'exemple de la *methode des orbitales moléculaires*.

Multiplions les deux membres de l'équation (2.38) par la fonction d'onde adjointe complexe ψ^*. En intégrant sur tout le volume on obtient

$$\mathscr{E} = \frac{\int\limits_V \psi^* \hat{H}\, \psi\, dV}{\int\limits_V \psi^* \psi\, dV}. \qquad (2.40)$$

Dans (2.40) l'hamiltonien $\hat{H}$ du système est connu, et pour le calcul de l'énergie il faut encore connaître la fonction d'onde ψ. La forme exacte de cette fonction ne peut pas s'obtenir en cherchant la solution directe de l'équation de Schrödinger; on choisit donc ordinairement des valeurs approchées de la fonction d'onde moléculaire en partant des conditions physiques générales du problème. Parmi les fonctions d'onde de la classe donnée la meilleure fonction approchée sera celle qui correspond à la valeur minimale de l'énergie du système, calculée d'après la formule (2.40).

Retenons en tant que fonction d'onde moléculaire ψ celle qui décrit le mouvement d'un électron dans le champ commun de deux

atomes a et b. A titre d'exemple on peut citer un ion moléculaire d'hydrogène H_2^+. Une telle fonction d'onde s'appelle *orbitale moléculaire OM*. Pour une molécule unidimensionnelle une orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes isolés:

$$\psi = C_a\psi_a + C_b\psi_b = N(\psi_a + \lambda\psi_b); \quad N = C_a; \quad \lambda = C_b/C_a, \tag{2.41}$$

où ψ_a et ψ_b sont les fonctions d'onde atomiques non perturbées; C_a et C_b, les coefficients constants, caractéristiques de la part de participation de la fonction d'onde moléculaire de chacune des orbites atomiques. D'après la condition de normalisation de la fonction d'onde:

$$\int\limits_V |\psi|^2 \, dv = 1 \tag{2.42}$$

on trouve
$$C_a^2 + 2C_aC_bS + C_b^2 = 1, \tag{2.43}$$

où $S = \int\limits_V \psi_a\psi_b dv$ est l'intégrale, caractéristique du recouvrement des fonctions d'onde lors de l'interaction des atomes. Dans les cas courants $S < 1$.

En portant la fonction d'onde moléculaire (2.41) dans (2.40) on obtient l'expression de l'énergie du système

$$\mathscr{E} = \frac{C_a^2E_a + 2C_aC_bA + C_b^2E_b}{C_a^2 + 2C_aC_bS + C_b^2}, \tag{2.44}$$

où
$$E_a = \int\limits_v \psi_a^*\hat{H}\psi_a \, dv; \quad E_b = \int\limits_v \psi_b^*\hat{H}\psi_b \, dv \tag{2.45}$$

correspondent aux énergies de l'interaction électrostatique coulombienne des électrons avec les noyaux, des électrons entre eux et des noyaux entre eux (E_a, $E_b < 0$), et

$$A = \int\limits_v \psi_a^*\hat{H}\psi_b \, dv = \int\limits_v \psi_b^*\hat{H}\psi_a \, dv \tag{2.46}$$

est l'intégrale d'échange qui détermine l'énergie d'interaction complémentaire due à la redistribution de la densité électronique lors du recouvrement des fonctions d'onde atomiques. Ici d'après le signe $A < 0$ et d'après le module $|A| > |E_a|$, $|E_b|$. L'égalité (2.46) est justifiée en vertu de l'autoconjugaison de l'opérateur $\hat{H}$ (opérateur hermitien).

La valeur minimale de l'énergie s'obtient en faisant varier $\mathscr{E}$ de (2.44) suivant les paramètres C_a et C_b:

$$\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial C_a} = 0; \quad \frac{\partial\mathscr{E}}{\partial C_b} = 0. \tag{2.47}$$

La variation aboutit à un système d'équations linéaires par rapport aux coefficients C_a et C_b:

$$\begin{aligned} (E_a - E)\, C_a + (A - ES)\, C_b &= 0, \\ (A - ES)\, C_a + (E_b - E)\, C_b &= 0, \end{aligned} \qquad (2.48)$$

où E est la valeur cherchée de l'énergie du système.

Le système d'équations (2.48) possède des solutions non triviales, si le déterminant

$$\Delta = \begin{vmatrix} (E_a - E) & (A - ES) \\ (A - ES) & (E_b - E) \end{vmatrix} = 0. \qquad (2.49)$$

On en tire l'équation qui permet de calculer E:

$$(E - E_a)(E - E_b) - (A - ES)^2 = 0. \qquad (2.50)$$

Pour le cas d'une molécule diatomique symétrique ($E_a = E_b$), si l'on désigne $\lambda = C_a/C_b$, les équations (2.48) donnent : $\lambda^2 = 1$ et

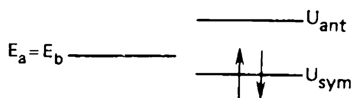


Fig. 2.9. Schéma des niveaux énergétiques de l'interaction des deux atomes a et b

$\lambda = \pm 1$. La valeur $\lambda = +1$ correspond à la fonction d'onde symétrique [voir (2.41)]:

$$\psi_{sym} = \psi_a + \psi_b. \qquad (2.51)$$

La valeur $\lambda = -1$ correspond à la fonction d'onde antisymétrique

$$\psi_{ant} = \psi_a - \psi_b. \qquad (2.52)$$

Les deux fonctions propres (2.51) et (2.52) ont également deux valeurs d'énergie respectives:

$$E_1 = U_{sym} = \frac{E_a + A}{1+S} \text{ et } E_2 = U_{ant} = \frac{E_a - A}{1-S}. \qquad (2.53)$$

Les résultats obtenus impliquent deux conclusions importantes.

1. Le rapprochement des atomes et le recouvrement de leurs fonctions d'onde s'accompagne de la fission du niveau énergétique $E_a = E_b$ en deux niveaux d'énergie moléculaires U_{sym} et U_{ant}. Dans ces conditions, puisque $S < 1$, $A < 0$, le niveau U_{sym} baisse, et le niveau U_{ant} monte par rapport au niveau d'énergie initial à l'état isolé $E_a = E_b$ (fig. 2.9).

La baisse du niveau U_{sym} correspond à l'apparition des forces d'attraction. Etant donné que $|A| > |E_a|$, la baisse du niveau

est définie surtout par l'intégrale d'échange A, ce qui a fait donner à ces forces le nom de *forces d'échange.*

2. *La diminution de l'énergie U_{sym} est relative à l'augmentation de la densité électronique entre les noyaux des atomes en interaction du fait d'une redistribution notable de la densité électronique par rapport aux densités des atomes isolés.* On l'établit sans peine, puisque la densité électronique est proportionnelle à $|\psi|^2$. Dans le cas de la baisse de l'énergie la densité électronique est proportionnelle à $\psi_{sym}^2 = (\psi_a + \psi_b)^2 = \psi_a^2 + 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2$. On voit donc que dans l'espace entre les noyaux la densité électronique croît par rapport à la densité globale qui pourrait résulter d'une simple addition des densités des atomes isolés. A l'état excité U_{ant} la densité électronique $\psi_{ant}^2 = (\psi_a - \psi_b)^2$ baisse sensiblement dans l'espace internucléaire, alors que dans le cas des atomes identiques elle devient tout simplement nulle. Les noyaux se trouvent moins écrantés par les électrons et les forces de répulsion entre eux dépassent les forces d'attraction. La molécule ne se forme pas.

L'étude d'une molécule réelle de H_2 présente cette difficulté supplémentaire qu'il faut résoudre non pas un problème monoélectronique, mais un problème diélectronique. Il faut alors tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. En vertu de ce principe, à l'état fondamental (attraction) de la molécule H_2 correspond la disposition de deux électrons sur le niveau énergétique inférieur, à orientation contraire des spins, comme c'est représenté sur la figure 2.9. A l'état U_{ant} les spins doivent être parallèles, ce qui contredit au principe de Pauli.

Dans l'espace internucléaire de la molécule d'hydrogène la densité électronique est sensiblement plus élevée que pour l'hydrogène moléculaire. Ceci conduit à ce que la distance entre les noyaux $1a = 1{,}38a_0 = 0{,}074$ nm ($a_0 = 0{,}053$ nm est le rayon de l'orbite de Bohr) de H_2 s'avère plus petite que $r_{H_2^+} = 2a_0 = 0{,}106$ nm dans H_2^+. Respectivement, l'énergie de dissociation de la molécule H_2 égale à 4,72 eV est à peu près deux fois plus grande que celle de H_2^+ (2,64 eV).

En passant de la molécule d'hydrogène aux cristaux, notons qu'une *particularité caractéristique principale des cristaux covalents est la quantité des liaisons covalentes de chaque atome avec ses voisins égale à la quantité des électrons externes non appariés de l'atome à l'état libre ou à l'état de valence excité.* Dans ce sens une liaison covalente est saturée. Lors de l'interaction les atomes peuvent exciter l'un l'autre et faire désapparier les électrons, i.e. faire passer l'un des électrons appariés dans la maille libre sur le niveau énergétique inoccupé. Ainsi, la structure du type diamant des éléments du groupe IV qui possèdent quatre électrons de valence externes s^2p^2 (diamant, Si, Ge, α-Sn) est due à la transition d'un électron s à l'état p (fig. 2.10).

Dans l'interaction des atomes de carbone, l'un des $2s$ électrons passe dans la maille vacante $2p$ et sur les couches externes le carbone compte déjà quatre électrons non appariés. L'excitation mutuelle fait que tous les quatre électrons se sont déplacés de leurs orbites et se trouvent sur des orbites *mixtes*. Ce phénomène s'appelle *hybridation* des électrons s et p.

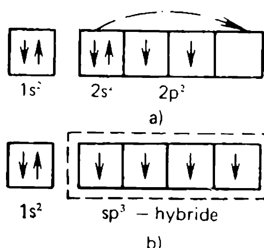


Fig. 2.10. Distribution des électrons de valence sur les orbitales du carbone:
a, couches électroniques de l'atome de carbone à l'état normal fondamental; *b*, état excité

Dans les combinaisons diamantogènes (blende, wurtzite) la formation de quatre liaisons impose la transition d'un ou de trois électrons des éléments des V-VIIe groupes aux éléments des I-IIIe groupes. La transition des électrons et la polarisation amènent l'apparition des charges effectives sur les atomes ; aussi, une composante ionique peu grande s'ajoute à la composante covalente.

En conclusion soulignons que le trait le plus caractéristique de la liaison covalente est sa forte directivité dans l'espace, i.e. elle se forme dans les directions de localisation de la densité électronique. La directivité de la liaison rend les cristaux covalents durs et fragiles.

2.6. Métaux

A la différence d'autres types des solides les corps métalliques possèdent plusieurs propriétés particulières. Parmi ces propriétés il y a la conductivité électrique élevée, l'éclat métallique dû aux coefficients de réflexion importants des ondes électromagnétiques, une plasticité élevée (forgeabilité), etc. A la température ordinaire la conductivité électrique des métaux varie de 10^8 à 10^6 $\Omega^{-1}m^{-1}$, alors que les non-métaux typiques, par exemple le quartz, conduisent le courant électrique à peu près 10^{24} fois plus mal que le métal typique tel que l'argent. Les métaux sont caractérisés par la croissance de la conductivité électrique avec la baisse de la température. Parmi les 103 éléments de la classification périodique de Mendéléev, 19 ne sont pas des métaux.

Les propriétés particulières mentionnées sont au fond dues à la présence dans les métaux des électrons libres. La *liaison métallique* apparaît lors de l'interaction des atomes des éléments électropositifs, où la liaison des électrons de valence externes avec le noyau est relativement faible. Lorsque l'état solide se forme, le recouvrement des fonctions d'onde des atomes métalliques (de Na, par exemple) modifie radicalement le mouvement des électrons, tout comme dans le cas de la liaison covalente, et les électrons sont mis en commun. Dans ces conditions, chaque paire d'électrons voisins composerait

plutôt une molécule pour se diviser par la suite entre deux atomes. Mais à l'état solide chaque atome de Na compte en moyenne huit voisins et rien qu'un électron de valence qui doit être partagé avec chacun de ces voisins. A la différence de la liaison covalente, lorsqu'une paire d'électrons se déplace surtout entre deux atomes voisins, l'électron mis en commun dans le métal doit parcourir une voie assez complexe en passant à tour de rôle par chaque atome (ion positif) du solide. Dans cette situation tous les ions possèdent tous ensemble les électrons, alors que les électrons peuvent se déplacer librement d'un ion à un autre.

Ainsi, *dans un métal les électrons de valence externes sont mis en commun et forment un gaz ou un fluide qui remplit l'espace interionique. Les ions à charge positive sont attirés par le gaz électronique à charge négative dans le cristal.* Ce qui vient d'être dit entraîne que dans le réseau d'un métal la liaison apparaît à la suite de l'interaction des ions positifs avec le gaz électronique.

Dans les calculs de l'énergie de cohésion des cristaux métalliques il faut tenir compte de l'interaction des carcasses atomiques entre elles, des carcasses atomiques avec les électrons mis en commun et des électrons mis en commun entre eux.

L'interaction des carcasses atomiques positives ne se ramène pas à la seule répulsion mutuelle, il y a encore le recouvrement de leurs couches électroniques externes conduisant à la formation des liaisons de valence. C'est ce recouvrement précisément qui permet d'expliquer la constitution de tel ou tel type de structure cristalline.

Pour une évaluation grossière de l'énergie de cohésion des métaux alcalins on recourt ordinairement au *modèle ionique*. D'après ce dernier les ions chargés positivement considérés comme ponctuels sont situés aux nœuds du réseau cristallin, alors que les électrons mis en commun sont répartis uniformément entre les ions. L'énergie de cohésion d'un cristal métallique peut alors être calculée par les méthodes utilisées pour les cristaux ioniques.

D'après les calculs, l'énergie de l'attraction coulombienne entre les ions positifs et les électrons à charge négative pour les métaux alcalins qui cristallisent d'après le type du réseau à faces centrées, peut être présentée sous la forme (en eV/atome) :

$$U_{\mathrm{a}} = -\frac{24,35}{(r_s/a_0)} . \tag{2.54}$$

Ici $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ m est le rayon de Bohr ; $r_s = [3/(4\pi n)]^{1/3}$, le rayon de la sphère dont le volume est égal au volume d'un électron mis en commun ; $n = N/V$, la concentration des électrons mis en commun.

A l'état d'équilibre, les forces d'attraction doivent être équilibrées par les forces de répulsion. Dans les métaux, ces dernières sont liées surtout au mouvement des électrons mis en commun qui au

sein du métal créent une pression. La pression interne créée par les électrons est associée à leur énergie cinétique; il est donc clair que l'attraction (2.54) doit équilibrer l'énergie cinétique des électrons.

Pour les métaux alcalins univalents qui possèdent un électron par atome l'énergie cinétique moyenne d'un électron (en eV/atome):

$$U = \frac{3}{5} E_F = \frac{30{,}1}{(r_s/a_0)^2}, \tag{2.55}$$

où l'*énergie de Fermi* (voir chapitre 6):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(r_s/a_0)^2 a_0^2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3}.$$

Outre U_a et U, la formule de l'énergie du cristal doit également rendre compte de l'interaction électron-électron due aux effets d'échange (en eV/atome):

$$U_e = -\frac{12{,}5}{(r_s/a_0)}. \tag{2.56}$$

La *formule définitive de l'énergie d'un métal alcalin* exprimée en eV/atome s'écrit comme la somme de trois termes (2.54), (2.55) et (2.56):

$$U = U_a + U + U_e = \frac{30{,}1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{36{,}8}{(r_s/a_0)}. \tag{2.57}$$

A l'état d'équilibre on obtient de (2.57) $r_s/a_0 = 1{,}6$.

Pour les métaux alcalins les valeurs expérimentales de r_s/a_0 varient de 2 à 6, i.e. diffèrent sensiblement de celles fournies par le calcul. Cette divergence est due au fait que le modèle ionique du métal est trop grossier pour qu'on puisse compter sur un bon accord avec l'expérience. Pourtant, l'idée de la structure d'un métal sous la forme d'une carcasse ionique plongée dans le gaz électronique qui compense les forces de répulsion entre les ions et les relie en un cristal traduit avec une précision suffisante la situation réelle.

Dans un métal les électrons libres déterminent non seulement les propriétés électriques et autres, mais encore la structure cristalline. Leur présence conditionne le caractère non directionnel et non saturé de la liaison métallique. La plupart des métaux cristallisent en structures présentant un empilement compact sphérique des atomes à valeur maximale des nombres de coordination égaux à 12 (réseaux cubique à faces centrées et hexagonal à empilement compact). Plusieurs métaux cristallisent également sous la forme de structures cubiques centrées à nombre de coordination 8. Suivant les conditions extérieures un même élément peut cristalliser en structures différentes (phénomène de *polymorphisme*). Par exemple, sous de basses températures Li et Na forment un réseau hexagonal à empilement compact, alors qu'à l'ambiante ils forment un réseau cubique centré.

Pratiquement, la propriété de polymorphisme est propre à de nombreux métaux.

Suivant la structure cristalline un même élément peut constituer soit un métal, soit un semi-conducteur, soit encore un diélectrique. On sait, par exemple, que l'étain blanc est un métal et l'étain gris, un semi-conducteur ; le carbone sous forme de diamant est un diélectrique, et sous forme de graphite il manifeste des propriétés métalliques.

En conclusion notons que certains traits des liaisons covalente et moléculaire peuvent être décelés également dans les métaux, surtout dans les métaux nobles (Au, Ag, etc.) ; les couches *d* de leurs atomes ne sont pas liées fortement aux noyaux, ce qui fait que lors de l'interaction elles subissent des perturbations notables.

CHAPITRE 3

IMPERFECTIONS DANS LES SOLIDES

Les cristaux réels se distinguent du modèle parfait par la présence des accidents assez nombreux de la disposition régulière des atomes. Tout écart de la structure périodique d'un cristal s'appelle *défaut* ou *imperfection*. Les défauts de structure influent sensiblement sur les propriétés des solides, leur influence étant parfois déterminante. Les propriétés aussi sensibles à la structure, i.e. dépendant de ses défauts, sont la conductivité électrique, la photoconduction, la luminescence, la résistance et la plasticité, la couleur des cristaux, etc. Les processus de la diffusion, de la croissance des cristaux, de la recristallisation et certains autres peuvent être expliqués d'une façon convenable à partir de l'hypothèse de leur dépendance des défauts. Actuellement, les renseignements principaux sur les défauts sont nécessaires non seulement aux physiciens, mais encore aux ingénieurs d'étude et aux concepteurs des appareils constitués des solides, aux spécialistes qui se consacrent à la production des monocristaux, ainsi qu'aux spécialistes dans d'autres domaines.

3.1. Classification des défauts

Dans les cas courants les défauts sont classifiés d'après des indices purement géométriques, notamment d'après le nombre de directions dans lesquelles les perturbations de la structure du cristal s'étendent à des distances dépassant le paramètre caractéristique du réseau. On établit quatre classes de défauts.

Imperfections ponctuelles (nulles). Le nom lui-même témoigne des perturbations de la structure localisées aux points isolés du cristal. Les dimensions des défauts mentionnés ne dépassent pas dans toutes les trois directions une ou quelques distances interatomiques.

Aux défauts ponctuels on rapporte les *lacunes* (nœuds vacants du réseau cristallin *)), les atomes dans les interstices (les intersticiels),

*) Soulignons encore une fois que le réseau cristallin et la structure cristalline sont des notions différentes. Un nœud de réseau ne coïncide pas nécessairement avec un atome dans le cristal ; ce qui est obligatoire, c'est l'iden-

les atomes des impuretés dans les nœuds ou les interstices, ainsi que les combinaisons impureté-lacune, impureté-impureté, lacunes doubles et triples, etc.

Imperfections linéaires (unidimensionnelles). Elles sont caractérisées par la perturbation de la périodicité s'étendant dans une direction à une distance beaucoup plus grande que le paramètre du réseau, alors que dans les deux autres directions elles ne dépassent pas quelques paramètres.

Les défauts linéaires sont les *dislocations* et les *microfissures*. Des défauts linéaires instables peuvent également se former à partir des chaînettes de défauts ponctuels.

Imperfections superficielles (bidimensionnelles). Dans deux directions leurs dimensions dépassent de nombreuses fois le paramètre du réseau et dans la troisième, quelques paramètres.

Les joints des grains et des macles, les défauts d'empilage, les interfaces, les parois des domaines, ainsi que la surface du cristal sont des *défauts bidimensionnels.*

Imperfections volumiques (tridimensionnelles). Ce sont des microcavernes et des inclusions de phase étrangère. Elles apparaissent ordinairement lors de la croissance des cristaux ou par suite de certaines actions qu'ils subissent. Ainsi, la présence d'un grand nombre d'impuretés dans la fusion employée pour la cristallisation peut amener la précipitation de grosses particules de la deuxième phase.

Les défauts bidimensionnels également peuvent résulter de la présence des impuretés dans la fusion.

Les dislocations apparaissent à la suite de la déformation plastique d'un cristal au cours de la croissance ou dans les traitements ultérieurs.

Dans les solides les défauts ponctuels peuvent apparaître également sous l'effet du réchauffement (*défauts thermiques*), de l'irradiation par des particules rapides (*défauts radiatifs*), de l'écart de la composition des combinaisons chimiques par rapport à la stéchiométrie (*défauts stéchiométriques*), de la déformation plastique.

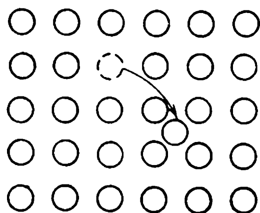
3.2. Défauts ponctuels thermiques

Le mécanisme de l'apparition des défauts ponctuels thermodynamiquement équilibrés a été décrit pour la première fois par Y. Frenkel. Les idées qu'il a énoncées sont bien simples et suggestives.

---

tité de la disposition des atomes autour du nœud. Pourtant, pour simplifier la description des défauts on admet d'habitude que les nœuds du réseau coïncident avec les particules matérielles.

Le phénomène de *sublimation*, de l'évaporation des solides, est bien connu en physique. Au-dessus de la surface des solides, tout comme au-dessus de la surface des liquides, il existe toujours une « vapeur » constituée des atomes du matériau considéré. Les atomes de la couche superficielle du cristal peuvent sous l'action de l'échauffement acquérir une énergie cinétique suffisante pour se détacher de la surface et passer dans l'espace ambiant. Y. Frenkel a supposé qu'un tel détachement peut avoir lieu non seulement pour les atomes superficiels, mais aussi pour les atomes internes du cristal. En effet, d'après les principes de la physique statistique, même lorsque l'énergie cinétique moyenne des atomes est petite, il y a toujours dans un cristal un certain nombre d'atomes dont l'énergie cinétique peut être très grande; dans ces conditions, l'allure probabiliste de ce phénomène fait que tout atome du cristal peut à tel ou tel instant acquérir une énergie sensiblement plus grande que l'énergie cinétique moyenne des atomes du cristal. Un tel atome peut sortir de sa position d'équilibre, i.e. du nœud du réseau. En se déplaçant suivant le cristal et en transmettant l'énergie aux autres atomes il occupe une nouvelle position d'équilibre. Si tous les nœuds voisins du réseau sont occupés, il ne peut se loger que dans un interstice. Le nœud du réseau resté vacant a reçu le nom de lacune. Les défauts ponctuels sous la forme d'une association des intersticiels ou atomes dans les interstices et des lacunes s'appellent *défauts de Frenkel* (fig. 3.1).


Fig. 3.1. Défaut de Frenkel

Les défauts de Frenkel pairs apparaissent plus facilement dans les cristaux à de grands intervalles interatomiques que dans les empilages compacts. Dans ces derniers pour les intersticiels il n'y a simplement pas de place. Les exemples du premier type sont fournis par les cristaux à structure de diamant et de sel gemme, et du deuxième type, par les métaux à empilement compact. Ainsi, il est peu probable dans les conditions ordinaires de découvrir des intersticiels dans les métaux à réseau cubique à faces centrées. Là les seuls types des intersticiels sont de petits atomes d'impureté tels que le bore, le carbone, l'azote.

Dans un réseau cubique à faces centrées ils se situent dans des interstices tétraédriques très serrés du type ($^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$) ou octaédriques un peu plus vastes du type ($^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$) (fig. 3.2).

Un réseau cubique centré comporte des interstices à symétrie tétraédrique du type ($^1/_2$ $^1/_4$ 0) et des interstices un peu moins vastes du type ($^1/_2$ $^1/_2$ 0) et des interstices équivalents du type ($^1/_2$ 0 0) (fig. 3.3).

Les semi-conducteurs à structure de diamant, de wurtzite, de

blende et leurs proches sont relativement incohérents. Ils contiennent de grandes cavités interatomiques où peuvent se situer facilement les intersticiels. Dans la structure de diamant les interstices forment un tétraèdre. Leur répartition est illustrée par la figure 3.4.

D'après le mode suivant lequel sont logés les intersticiels, les structures à liaison ionique occupent une position intermédiaire

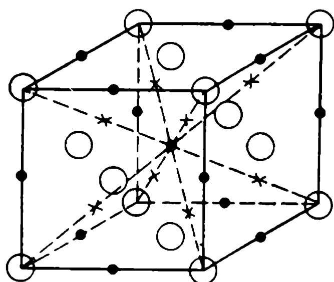


Fig. 3.2. Disposition des interstices dans le réseau à faces centrées:
× — tétraédriques; ○ — octaédriques

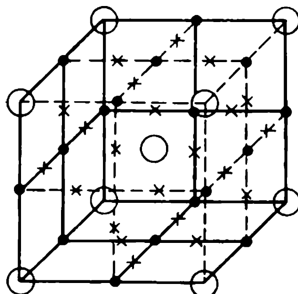


Fig. 3.3. Disposition des interstices dans le réseau centré:
× — tétraédriques; ○ — octaédriques

entre les métaux à empilement compact et les semi-conducteurs à liaison covalente. Malgré la géométrie du réseau qui laisse aux ions un certain espace, ils se distinguent souvent sensiblement d'après

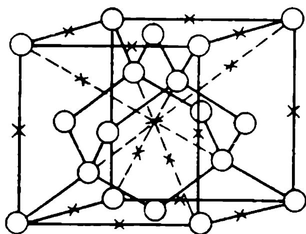


Fig. 3.4. Disposition des interstices tétraédriques dans la structure du diamant:
× — interstice; ○ — atome

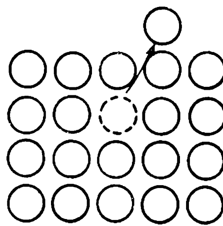


Fig. 3.5. Défaut de Schottky

le volume et il en résulte que l'empilement ainsi formé est assez compact. Il s'ensuit que dans des combinaisons ioniques la probabilité de la présence des intersticiels varie notablement d'un corps à l'autre.

En plus des défauts pairs de Frenkel, les cristaux donnent lieu à des lacunes, défauts ponctuels unitaires, étudiés pour la première fois par Schottky (fig. 3.5).

Les **défauts de Schottky** se présentent ordinairement dans les cristaux à empilement compact, où la formation des intersticiels rendue difficile est énergétiquement désavantageuse. Dans de tels cristaux les défauts peuvent se former de la façon suivante. Sous l'agitation thermique certains atomes de la couche adjacente à la surface peuvent se trouver à l'état d'une dissociation « partielle », i.e. sortir à la surface (fig. 3.5). La lacune ainsi formée diffuse ensuite dans le volume du cristal.

La formation du défaut de Schottky diminue la densité du cristal du fait que son volume augmente, alors que la masse reste constante. Les défauts de Frenkel laissent la densité inchangée, le cristal gardant son volume. Les mesures de la densité témoignent que pour les cristaux des halogènes alcalins purs ce sont les défauts de Schottky qui dominent, et pour les cristaux des halogénures d'argent purs, ce sont les défauts de Frenkel.

3.3. Concentration des défauts ponctuels

Les défauts ponctuels imposent pour leur formation des frais d'énergie importants. Cette énergie dépend directement de la résistance des liaisons chimiques, elle est proportionnelle à l'énergie de liaison dans un cristal. Ainsi, dans un cristal de germanium la formation d'une lacune impose la rupture de quatre liaisons covalentes. D'après les calculs, l'énergie indispensable à cet effet vaut à peu près $3,2 \cdot 10^{-19}$ J (2 eV), et pour le silicium elle est de $3,7 \times 10^{-19}$ J (2,3 eV). Pourtant, malgré cela, aux températures relativement élevées l'existence des défauts est énergétiquement avantageuse. C'est que leur présence non seulement accroît l'énergie interne du cristal, mais encore fait croître son entropie. De la sorte, à une température thermodynamique donnée T, l'énergie libre $F = E - TS$ est minimale pour une certaine concentration des défauts. Cette dernière est déterminée par le bilan des composantes énergétique et entropique de F.

Dans le cas général un cristal contient aussi bien des défauts de Frenkel que des défauts de Schottky. Pourtant, les imperfections dominantes sont celles qui demandent moins d'énergie pour leur formation.

Supposons qu'il n'y a qu'un type de défauts, par exemple des défauts de Frenkel. Admettons aussi que 1) le volume du cristal ne dépend pas de la température ; 2) les défauts ne dépendent pas les uns des autres ; 3) la fréquence des vibrations des atomes dans le réseau ne dépend pas de la présence des lacunes ou des intersticiels.

Désignons par E_f l'*énergie nécessaire pour former une paire de Frenkel* et par N et N', le nombre d'atomes et d'interstices dans le cristal.

Supposons qu'à la température thermodynamique T définie n atomes sont passés des nœuds dans les interstices, et par suite sont apparues autant de lacunes. La formation des défauts provoque le désordre dans l'arrangement atomique du cristal et fait croître son entropie S:

$$S = k_B \ln W, \tag{3.1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann; W, la *probabilité thermodynamique* présentant le nombre de moyens par lesquels l'état donné du système peut être réalisé. En théorie des défauts ponctuels cette entropie est dite souvent de configuration, du fait que dans un solide elle est liée à la redistribution des atomes. Le nombre de moyens par lesquels n lacunes peuvent être distribuées suivant N nœuds est donné par l'expression

$$W = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}. \tag{3.2}$$

Ecrivons d'une façon analogue le nombre s de modes par lesquels n atomes peuvent être répartis dans N interstices:

$$W' = \frac{N'!}{(N'-n)!\,n!}. \tag{3.3}$$

Le renforcement de l'entropie de configuration par suite de la formation des défauts de Frenkel est déterminé par l'expression:

$$S = k_B [\ln W + \ln W'] = k_B \left[\ln \frac{N!}{(N-n)!\,n!} + \ln \frac{N!}{(N'-n)!\,n!}\right]. \tag{3.4}$$

En utilisant la formule de Stirling approchée qui, pour de grandes valeurs de x, peut s'écrire

$$\ln x! \approx x(\ln x - 1),$$

au lieu de (3.4) on obtient

$$S = k_B [N \ln N - (N-n)\ln(N-n) - n \ln n] + \\ + k_B [N' \ln N' - (N'-n)\ln(N'-n) - n\ln n]. \tag{3.5}$$

Si un défaut de Frenkel demande pour sa formation une énergie E_F, avec la formation de n défauts l'augmentation de l'énergie interne du cristal atteint

$$E = nE_F. \tag{3.6}$$

Ecrivons maintenant l'expression de l'énergie libre:

$$F = nE_F - k_B T \{[N \ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] + \\ + [N' \ln N' - (N'-n)\ln(N'-n) - n \ln n]\}. \tag{3.7}$$

A l'état d'équilibre thermique l'énergie libre doit être minimale devant la variation de n, i.e. qu'il faut observer la condition :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0. \tag{3.8}$$

Après la minimisation de l'énergie libre calculée d'après l'expression (3.7) et les transformations correspondantes, on obtient :

$$E_F = k_B T \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2}, \tag{3.9}$$

ou

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right). \tag{3.10}$$

On en tire le nombre de paires de Frenkel

$$n = \sqrt{(N-n)(N'-n)} \exp\left[-E_F/(2k_B T)\right]. \tag{3.11}$$

Si l'on tient compte de $n \ll N$ et $n \ll N'$, il vient

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left[-E_F/(2k_B T)\right]. \tag{3.12}$$

Si l'on entend par N et N' respectivement le nombre de nœuds et d'interstices dans un volume unité, par exemple, dans 1 cm^3, alors n de (3.11) et (3.12) représente la concentration des paires de Frenkel. Il est clair que cette concentration est nulle pour $T = 0$ K, et croît exponentiellement avec la température.

Un calcul thermodynamique analogue peut se faire également pour les défauts de Schottky. Dans ce cas la variation de l'énergie libre du cristal contenant N atomes et n lacunes est

$$F = nE_l - k_B T \ln \frac{N!}{(N-n)!\,n!}, \tag{3.13}$$

où E_l est l'énergie de la formation d'une lacune. En utilisant la formule de Stirling et la condition (3.8), on obtient

$$E_l = k_B T \ln\left[(N-n)/n\right]. \tag{3.14}$$

On en tire pour $n \ll N$

$$n = N \exp\left[-E_l/(k_B T)\right]. \tag{3.15}$$

A la différence de la relation (3.12), là l'énergie d'activation ne comporte pas de facteur $^1/_2$. Pour le calcul de la concentration des paires de Frenkel il apparaît lorsqu'on tient compte de la formation simultanée d'une quantité égale des défauts de deux types.

Evaluons la part relative des lacunes $V_1 = n/N$, par exemple pour le cuivre à la température thermodynamique de 1000 K. L'énergie de la formation d'une lacune est $\approx 0{,}6 \cdot 10^{-19}$ J. (3.15) entraîne que

$$V_1 = \frac{n}{N} = \exp\left[-E_l/(k_B T)\right] \approx 10^{-5}.$$

Ceci signifie que dans les conditions données une lacune revient à peu près à 10^5 nœuds du réseau.

Pour déduire les expressions (3.12) et (3.15) nous avons supposé que les vibrations des atomes dans le réseau ne dépendent pas de la présence des lacunes ou des intersticiels. Toutefois, il est évident que dans le voisinage d'une lacune la structure se trouve quelque peu perturbée. Il s'ensuit que dans les domaines perturbés les fréquences des vibrations des atomes peuvent différer de celles dans la partie non perturbée du cristal. Pour en tenir compte on introduit dans le calcul de l'énergie libre, en plus de l'entropie de configuration, l'*entropie thermique* S_T, caractéristique du nombre de modes équiprobables par lesquels l'énergie du cristal peut être redistribuée entre les vibrations de fréquences différentes.

Si près d'une lacune il y a z atomes voisins à fréquence de vibrations $\nu' < \nu$, en présence de n lacunes dans le cristal apparaissent $3nz$ oscillateurs de fréquence ν' et $3N - 3nz$ oscillateurs de fréquence ν. D'après le calcul dans ce cas (dans celui de la formation de n lacunes) l'entropie thermique augmente comme

$$S_T = 3k_B z \ln (\nu/\nu'). \qquad (3.16)$$

En tenant compte de (3.16) pour écrire l'expression de l'énergie libre et après le calcul analogue à celui qui vient d'être décrit, on obtient l'expression de la *concentration des défauts de Schottky*:

$$n = N\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3z} \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right). \qquad (3.17)$$

D'une façon analogue, de la *concentration des défauts de Frenkel*:

$$n = \sqrt{NN'}\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3z} \exp\left(-\frac{E_F}{2k_B T}\right). \qquad (3.18)$$

Pour certains cristaux les coefficients (ν/ν') ont été évalués par Mott. Il s'est avéré, par exemple, que pour NaCl $(\nu/\nu')^{3z} \approx 64$.

Lorsque la concentration des lacunes dans un cristal est notable, elles fusionnent en lacunes doubles, triples et ensembles plus complexes. De cette façon peuvent se former également des microcavernes (pores). L'association des lacunes en complexes lacunaires est due aux conditions d'équilibre thermodynamique du système, puisque l'énergie des polylacunes est toujours plus faible que celle des lacunes unitaires qui les constituent, de l'énergie de liaison de ces dernières dans le complexe. Ainsi, l'énergie de la formation d'une lacune double E_{12} est plus faible que celle nécessaire pour la formation de deux lacunes, notamment:

$$E_{12} = 2E_l - E_{li}, \qquad (3.19)$$

où E_{li} est l'énergie de liaison des lacunes dans une lacune double.

Désignons par n_2 le nombre de lacunes doubles formées. Si le nombre de coordination est z, on a $Nz/2$ paires voisines des nœuds du réseau du cristal dans lesquels les n_2 lacunes doubles peuvent être

réparties d'après le nombre de modes suivant:

$$W = \frac{(Nz/2)\,!}{(Nz/2 - n_2)\,!\,n_2\,!}\,. \tag{3.20}$$

En utilisant le même procédé que pour la déduction des formules (3.12), (3.15), sans tenir compte de l'entropie thermique, on obtient :

$$n_2 = \frac{Nz}{2}\exp\left(-\frac{E_{l2}}{k_B T}\right). \tag{3.21}$$

Compte tenu de (3.19) établissons la relation entre la concentration des lacunes doubles et unitaires

$$V_2 = n_2/N = {}^1/_2\, z \exp\left[-2E_l/(k_B T)\right] \exp\left[E_{li}/(k_B T)\right] = \\ = {}^1/_2\, zV_1^2 \exp\left[E_{li}/(k_B T)\right]. \tag{3.22}$$

Ainsi,

$$V_2/V_1 = {}^1/_2\, zV_1 \exp\left[E_{li}/(k_B T)\right]. \tag{3.23}$$

Là comme dans ce qui précède par $V_1 = n/N$ on désigne la concentration relative des lacunes unitaires, et par V_2, la concentration relative des lacunes doubles.

(3.23) entraîne, par exemple, que pour le réseau cubique à faces centrées, où $z = 12$, la relation entre les concentrations de deux types de défauts peut s'écrire:

$$V_2/V_1 = 6V_1 \exp\left[E_{li}/(k_B T)\right]. \tag{3.24}$$

Ici le facteur 6 est le nombre d'orientations indépendantes du complexe dans le réseau.

D'une façon analogue à l'obtention de l'expression de la concentration des lacunes doubles, on peut obtenir des expressions relatives à n'importe quel complexe de lacunes ou d'intersticiels:

$$V_2 = \frac{n_2}{N} = C_2 V_1^2\, e^{E_{li2}/(k_B T)},$$

$$V_3 = \frac{n_3}{N} = C_3 V_1^3\, e^{E_{li2}/(k_B T)}\, e^{E_{li3}/(k_B T)},$$

$$V_4 = \frac{n_4}{N} = C_4 V_1^4\, e^{E_{li2}/(k_B T)}\, e^{E_{li3}/(k_B T)}\, e^{E_{li4}/(k_B T)}, \tag{3.25}$$

où E_{li2}, E_{li3}, etc., sont les énergies de liaison supplémentaires. Par exemple E_{li3} est l'énergie de liaison supplémentaire du complexe composé de trois défauts par rapport à l'énergie de liaison supplémentaire d'un complexe composé de deux défauts. Les facteurs combinés C_2, C_3, etc., sont obtenus par calcul du nombre d'orientations indépendantes de chaque complexe.

Dans les cristaux réels il existe toujours des atomes étrangers. En présence des défauts ponctuels (lacunes et intersticiels) peuvent se former des complexes lacune-impureté. Naturellement, la for-

mation de tels complexes dépend aussi bien de la concentration des impuretés que de celle des défauts. Dans les conditions d'équilibre thermique la concentration de ces complexes peut être établie par la même méthode que nous avons utilisée pour l'étude des lacunes et des lacunes doubles. Ainsi, pour la concentration des complexes lacune-atome d'impureté dans le nœud, on a

$$\frac{C}{I_0-C}=zV_1\ \exp\left(\frac{E_{1i}}{k_BT}\right). \qquad (3.26)$$

Ici C et I_0 sont les concentrations des complexes et des atomes d'impureté exprimées en parts atomiques; z, le nombre de coordination de l'atome d'impureté; E_{1i}, l'énergie de liaison de la lacune avec l'atome d'impureté.

L'énergie de liaison du défaut et de l'impureté comporte deux composantes principales: l'énergie d'interaction électrostatique de l'impureté et du défaut et la variation de l'énergie de déformation autour de l'atome d'impureté. Si l'atome d'impureté se distingue par la dimension de l'atome du solvant, la déformation de la région qui l'entoure peut être réduite en plaçant le défaut près de cet atome. Il convient de s'attendre que les lacunes seront attirées aux zones de compression, et les intersticiels, aux zones de traction. Le calcul de l'énergie de liaison du défaut et de l'impureté est un problème compliqué.

3.4. Défauts thermiques dans les cristaux binaires

Dans les cristaux binaires, par exemple du type le plus simple AB, les défauts de Schottky et les défauts de Frenkel peuvent apparaître aussi bien dans le sous-réseau A que dans le sous-réseau B. Voici les défauts ponctuels qui peuvent alors se former: 1) lacunes du sous-réseau A ; 2) lacunes du sous-réseau B ; 3) défauts pairs (lacunes et intersticiels) du sous-réseau A ; 4) défauts pairs du sous-réseau B ; 5) atomes du sous-réseau A situés dans les interstices du sous-réseau B ; 6) atomes du sous-réseau B situés dans les interstices du sous-réseau A ; 7) atomes du sous-réseau A situés dans les lacunes du sous-réseau B ; 8) atomes du sous-réseau B situés dans les lacunes du sous-réseau A.

De la sorte, même dans des combinaisons binaires les plus simples la composition de différents défauts est plus compliquée que dans les cristaux élémentaires. Dans les cristaux binaires leur quantité devient encore plus grande s'il existe des atomes d'impureté et si la formation des complexes est possible.

Supposons qu'un cristal de combinaison binaire AB ne possède pas d'atomes d'impureté, alors que le sous-réseau A compte n_{iA} intersticiels et n_{1A} lacunes, et le sous-réseau B, n_{iB} intersticiels et n_{1B} lacunes.

En recourant à l'astuce employé pour déduire l'expression de la concentration des défauts de Frenkel des cristaux élémentaires et en admettant que dans chaque sous-réseau la concentration des lacunes est égale à celle des intersticiels, on obtient

$$n_{iA} = n_{lA} = \sqrt{2} N_A \exp\left(-\frac{E_{iA}+E_{lA}}{k_B T}\right), \qquad (3.27)$$

$$n_{iB} = n_{lB} = \sqrt{2}\, N_B \exp\left(-\frac{E_{iB}+E_{lB}}{k_B T}\right). \qquad (3.28)$$

Ici E_{iA}, E_{lA}, E_{iB}, E_{lB} sont les énergies de la formation des intersticiels et des lacunes dans les sous-réseaux A et B ; N_A et N_B, les concentrations des atomes dans chaque sous-réseau. Les formules (3.27), (3.28) s'obtiennent sans tenir compte de la variation de l'entropie thermique, liée au changement des fréquences des vibrations des atomes lors de la formation des défauts.

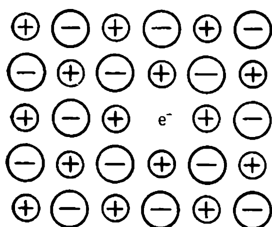


Fig. 3.6. Centre F dans un cristal d'halogénures alcalins

Les cristaux ioniques sont ordinairement le siège non pas des défauts de Frenkel, mais des défauts de Schottky. Ainsi, dans les cristaux d'halogénures alcalins la lacune d'un anion (i.e. « l'absence d'une charge négative ») agit comme une charge positive efficace. Puisque le cristal dans son ensemble doit rester électriquement neutre, la concentration des lacunes positives et négatives doit être égale. Or, dans le cas de la présence dans le cristal des électrons ou des lacunes, ainsi que lors de la formation des défauts complexes, une telle égalité n'est pas toujours de rigueur.

Les électrons participent, par exemple, à la formation de ce qu'on appelle *centres colorés* des cristaux d'halogénures alcalins. Le centre F*) le plus simple de ce type est représenté sur la figure 3.6. Il représente une lacune d'anion qui, possédant une charge positive efficace, retient un électron libre. Ce dernier peut apparaître dans un cristal sous l'effet d'ionisation de l'atome excédentaire du métal alcalin. Un tel centre F provoque l'apparition des bandes d'absorption dans le domaine visible du spectre. Il s'ensuit que le cristal d'halogénure alcalin incolore acquiert une couleur.

Les défauts ponctuels des cristaux ioniques influent sensiblement sur la conductivité électrique. Pour les cristaux d'halogénures alcalins celle-ci est conditionnée par le mouvement des défauts ponctuels chargés que sont les lacunes, les ions intersticiels intrinsèques ou extrinsèques. On l'appelle donc *conductivité ionique*. Son étude fournit l'information sur la concentration et l'état des défauts ponctuels.

*) F — die Farbe (allemand), couleur.

3.5. Défauts radiatifs

Les défauts ponctuels dus à l'irradiation des cristaux par des particules rapides (neutrons, protons, électrons), ainsi que par des fragments de fission des noyaux et des ions accélérés s'appellent *défauts radiatifs*. A la différence des défauts ponctuels thermiques, les défauts radiatifs sont thermodynamiquement instables du fait de l'état du cristal devenu non stationnaire après l'irradiation.

Considérons le mécanisme de la formation des défauts radiatifs à la suite de l'irradiation des cristaux par des particules rapides neutres et chargées. Les particules traversant le cristal provoquent les processus complexes parmi lesquels les principaux sont:

1) collisions élastiques des particules rapides avec les noyaux des atomes du cristal;

2) excitation des couches électroniques des atomes et leur ionisation;

3) transformations nucléaires: passage d'une partie des atomes dans le cristal à l'état radioactif et leur transformation après la désintégration radiactive en centres d'impureté.

Certains de ces processus peuvent dominer sur les autres en fonction de la nature des particules rapides, de leur énergie, ainsi que du caractère de la liaison des atomes et d'autres propriétés du cristal irradié.

Pour la formation des défauts radiatifs le plus grand intérêt est présenté par les collisions élastiques des particules rapides avec les atomes du cristal. Si l'énergie transmise par la collision élastique de la particule en mouvement à l'atome de la cible dépasse une certaine valeur, celui-ci expulsé du nœud du réseau y laisse une lacune et se déplace à travers le cristal. La plus faible valeur de l'énergie E_d qu'il faut transmettre à l'un des atomes du cristal pour le situer dans l'interstice le plus proche s'appelle *énergie de seuil*. Si l'énergie transmise à l'atome est inférieure à E_d, l'atome ne se déplace pas, il ne se forme que des ondes élastiques dont l'énergie se transforme en agitation thermique des atomes.

D'après l'expérience E_d est à peu près deux ou trois fois supérieure à l'énergie nécessaire pour le déplacement adiabatique de l'atome du nœud du réseau dans l'interstice. Ainsi, $E_d \approx 25$ eV pour la plupart des cristaux dans lesquels l'énergie de liaison des atomes est d'environ 10 eV. Chaque atome du cristal à qui la particule rapide a transmis une énergie $E > E_d$ peut se déplacer dans l'interstice en produisant simultanément une lacune et un intersticiel. Dans ces conditions, si l'énergie des atomes déplacés appelés *atomes de recul* dépasse sensiblement E_d ces atomes primaires peuvent à leur tour produire des atomes de recul secondaires, les atomes secondaires, des atomes tertiaires, etc., tant que l'énergie des atomes dé-

placés ne s'approche de la valeur de seuil E_d. De cette façon apparaît une cascade des déplacements atomiques (fig. 3.7).

Cette description du mécanisme entraîne qu'à la différence des défauts thermiques, les défauts ponctuels radiatifs sont toujours pairs, i.e. ce sont des défauts de Frenkel.

Il est évident que sur le parcours d'une particule en mouvement il se forme une région fortement désordonnée (sur la figure 3.7 elle est délimitée par le trait interrompu). Les dimensions et la forme de cette région dépendent de l'énergie, de la masse et de la nature de la particule incidente, de la masse des atomes de la cible, de la température et de la structure du cristal. La formation de la cascade des déplacements, tout comme l'apparition d'un défaut de Frenkel isolé, dure un temps très court : 10^{-15} à 10^{-14} s. Ensuite survient un processus de relaxation plus durable déterminant finalement le nombre et la distribution des défauts formés, dont dépendent de nombreuses propriétés physiques du solide.

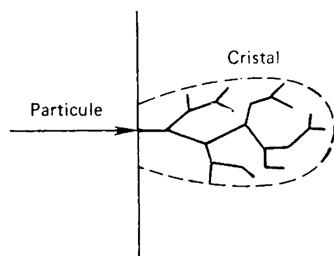


Fig. 3.7. Schématisation d'une cascade de déplacements

La théorie très simplifiée de Khintchine-Piza a obtenu l'expression du nombre moyen d'atomes déplacés par un atome primaire d'énergie E_a :

$$\nu\,(E_a) + E_a/(2E_d). \tag{3.29}$$

Pour déduire la formule (3.29) on a supposé que dans les collisions les atomes se comportent comme des sphères solides, les collisions étaient envisagées comme des collisions élastiques isolées de deux particules. On admettait également qu'après la collision les deux atomes peuvent participer aux collisions ultérieures. D'autre part, le modèle de Khintchine-Piza ne tenait pas compte des corrélations quelles qu'elles soient associées à la disposition périodique des atomes dans le cristal. La formule (3.29) est justifiée pour $E_a > 2E_d$.

A la température ordinaire et même plus basse dans de nombreux solides les défauts primaires (lacunes et intersticiels), en migrant dans le cristal, peuvent annihiler par recombinaison, ainsi que s'associer en défauts secondaires plus stables. La nature définitive des défauts, leur concentration et la répartition en profondeur de la cible dépendent du nombre et de la distribution des atomes déplacés initialement, ainsi que de la nature du cristal.

Pour certaines concentrations critiques des défauts radiatifs l'état cristallin devient instable et on observe le passage à l'état amorphe se réalisant le plus facilement dans les solides à liaison covalente.

3.6. Dislocations

L'idée des défauts linéaires ou dislocations est venue au début du XXe siècle à la suite des travaux de V. Volterra et de certains autres chercheurs qui étudiaient le comportement élastique d'un milieu isotrope homogène.

Considérons, par exemple, un cylindre de caoutchouc (fig. 3.8). Coupons-le suivant le plan *S* (fig. 3.8, *a*), déplaçons les bords de la

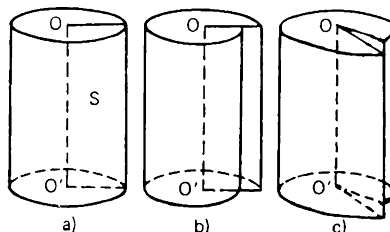


Fig. 3.8. Formation d'une ligne de dislocation dans un cylindre élastique

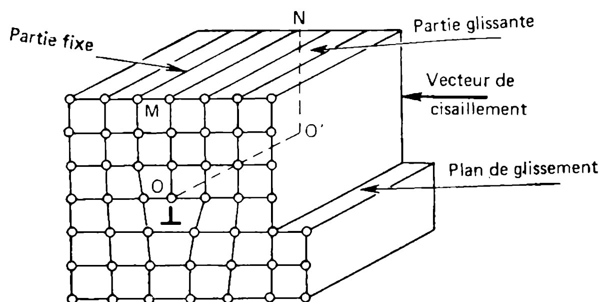


Fig. 3.9. Dislocation-coin *OO'* produite par le cisaillement

coupe suivant la figure 3.8, *b* ou *c* et collons-les. La ligne *OO'* qui sépare la région où le cisaillement a eu lieu de celle où il n'a pas eu lieu a reçu le nom de *dislocation*.

Au début des années 1930 D. Taylor et autres chercheurs ont supposé que les défauts analogues peuvent exister dans des cristaux. A la différence du milieu élastique classique, où les déplacements relatifs des bords de la coupe peuvent être quelconques, dans un cristal l'allure discrète de la structure et l'anisotropie imposent des restrictions aux déplacements éventuels. Là ne sont possibles que les déplacements qui correspondent aux propriétés de symétrie du réseau cristallin. La figure 3.9 représente la dislocation *OO'* produite par le cisaillement d'une partie de cristal d'une distance interatomique,

et la disposition des atomes dans le plan perpendiculaire à la ligne de la dislocation. On voit que n plans atomiques situés au-dessous du plan de glissement comptent $n - 1$ plans au-dessus de ce plan. La dislocation OO' qui représente le « bord » du demi-plan excédentaire

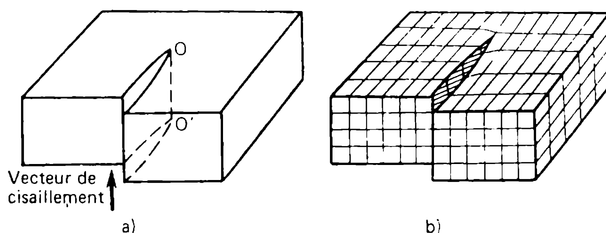


Fig. 3.10. Formation d'une dislocation-vis

$MNO'O$ a reçu le nom de *dislocation-coin*. Cette dernière est perpendiculaire au vecteur de cisaillement. On peut supposer qu'une dislocation-coin se forme si un plan supplémentaire $MNO'O$ est inséré entre les plans d'un cristal parfait.

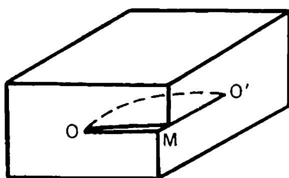


Fig. 3.11. Formation d'une dislocation mixte

J. Burgers a introduit encore un type de dislocations. Supposons que dans un cristal on a réalisé le cisaillement de façon représentée sur la figure 3.10, *a*. Ici la ligne de dislocation qui sépare la région où le cisaillement a eu lieu de celle où il n'a pas eu lieu n'est pas perpendiculaire, mais parallèle au vecteur de cisaillement. Dans ce cas le cristal peut être présenté comme constitué d'un seul plan atomique « enroulé » autour de la dislocation OO' comme un escalier en colimaçon (fig. 3.10, *b*) ; cette imperfection a reçu le nom de *dislocation-vis*.

Considérons maintenant le cas lorsque la zone de cisaillement est délimitée à l'intérieur d'un cristal non pas par une ligne droite, mais par une courbe arbitraire (fig. 3.11). La ligne OO' est une dislocation curviligne. Au point O elle est parallèle au vecteur cisaillement et, par suite, elle a une allure hélicoïdale. Au point O' la ligne de dislocation est perpendiculaire au vecteur de cisaillement, i.e. son orientation est linéaire. Les imperfections de ce type portent le nom de *dislocations mixtes*.

Les dislocations de forme générale sont désignées par le symbole $\perp$. Dans le cas d'une dislocation-coin le « pied » de ce symbole est orienté dans le sens de la disposition du matériau excédentaire suivant la figure 3.9.

3.7. Circuit et vecteur de Burgers

Une des caractéristiques de plus grand intérêt d'une dislocation est le vecteur déplacement ou le *vecteur de Burgers* **b** défini de la façon suivante.

Considérons deux réseaux cristallins, un réel, comportant des défauts de différents types, et l'autre parfait, ne comportant aucun défaut. Supposons que le réseau réel ne présente que des perturbations provoquées par des déformations plastiques, les vibrations thermiques

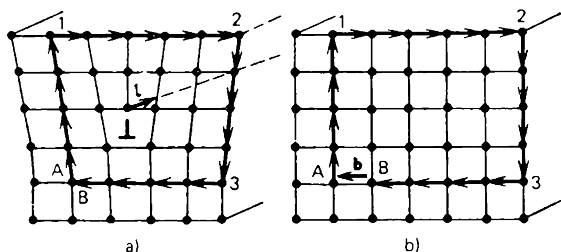


Fig. 3.12. Circuit de Burgers dans un cristal réel (*a*) et parfait initial (*b*)

des atomes, etc. Alors, malgré certains dérangements de la structure on peut sans faillir indiquer quels sont les nœuds du cristal parfait auxquels se rapportent les atomes correspondants d'un cristal réel. La correspondance biunivoque des atomes réel et parfait peut être établie également en présence dans le cristal réel des défauts ponctuels. Dans ces conditions il se peut qu'en certains points du réseau réel il n'y ait pas d'atomes, dans d'autres peuvent apparaître des atomes excédentaires, mais pour le reste il coïncidera avec le réseau parfait. Toute région d'un cristal réel pour laquelle il est possible d'établir une correspondance biunivoque avec un cristal parfait s'appelle *région du bon cristal*. Les secteurs où il est impossible de constater une telle correspondance s'appellent *région du mauvais cristal*.

On appelle *circuit de Burgers* un contour fermé de forme arbitraire construit dans un cristal réel de façon que d'un atome à un autre on passe sans sortir de la région d'un bon cristal. En établissant la correspondance biunivoque entre les points du contour dans un cristal réel et les points correspondants dans un cristal parfait, on peut construire un circuit analogue dans le réseau parfait. Si dans un cristal réel le circuit est tracé autour d'une dislocation (fig. 3.12, *a*), le circuit correspondant dans un cristal parfait s'avère ouvert (fig. 3.12, *b*). On ne pourra fermer ce circuit sans addition d'un vecteur **b** (fig. 3.12, *b*) appelé *vecteur de Burgers*. Son orientation est déterminée par deux conditions:

1) si la direction positive de la dislocation est choisie (arbitrairement), le parcours du circuit de Burgers est défini par la règle de la vis droite;

2) le vecteur de Burgers est dirigé du point final B vers le point initial A (fig. 3.12, *b*). Sur la figure 3.12, *a* on a retenu comme di-

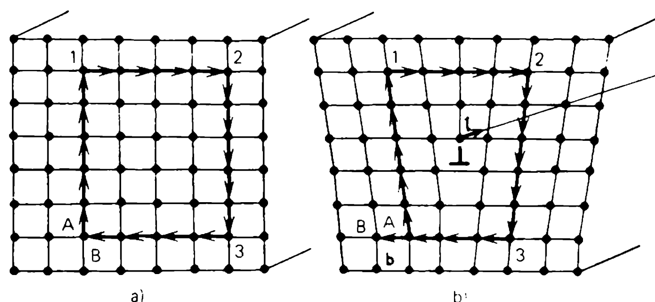


Fig. 3.13. Deuxième construction du circuit et du vecteur de Burgers

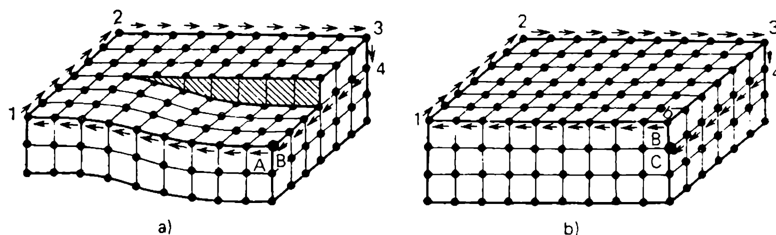


Fig. 3.14. Circuit de Burgers d'une dislocation-vis:
a, cristal réel; *b*, cristal parfait

rection positive des dislocations la direction du vecteur unité **l** tangent à la ligne de dislocation et dirigé au-delà du plan.

On peut donner également au vecteur de Burgers une autre définition équivalente. Menons dans un cristal réel (fig. 3.13, *b*), d'après la règle de la vis droite, un circuit qui serait fermé dans un cristal initial parfait (fig. 3.13, *a*). Le vecteur fermant AB est un vecteur de Burgers.

Puisqu'une dislocation est une frontière de la région de cisaillement plastique dans le cristal, le vecteur de Burgers n'est rien d'autre que le vecteur cisaillement.

La construction du vecteur de Burgers pour une dislocation-vis est représentée sur la figure 3.14.

Le vecteur de Burgers d'une dislocation-coin est perpendiculaire à la ligne de dislocation.

Un circuit de Burgers peut être déplacé le long de la dislocation, étendu ou comprimé dans le sens perpendiculaire à la ligne de dislocation, le vecteur de Burgers restant alors lui-même constant. Il peut changer seulement lorsque en se déplaçant en une nouvelle position il croise un secteur de mauvais cristal. Par conséquent, le long de toute sa longueur une dislocation possède un vecteur de Burgers constant, et donc à l'intérieur du cristal elle ne peut nulle

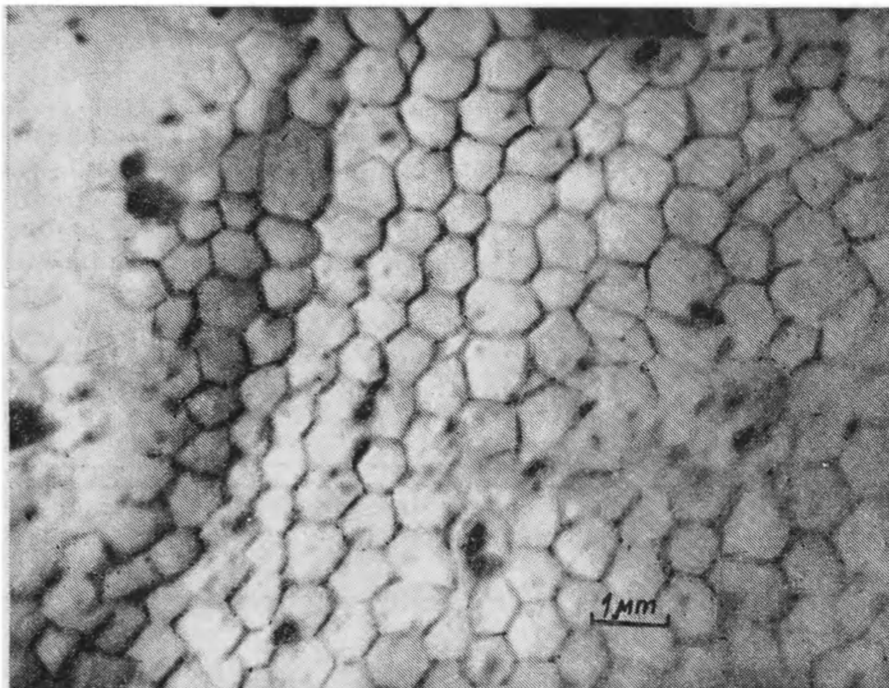


Fig. 3.15. Réseau de dislocation dans un cristal

part enregistrer une rupture. La rupture d'une dislocation ne peut se produire qu'à la surface du cristal, à la frontière intercristallite, sur une autre dislocation. Le plus souvent dans un cristal les dislocations forment des boucles fermées ou un réseau interlié (fig. 3.15). D'après la définition donnée ci-dessus, il s'ensuit également que *le vecteur de Burgers du circuit qui se forme autour de plusieurs dislocations est égal à la somme des vecteurs de Burgers des dislocations isolées* (fig. 3.16).

Si la dislocation à vecteur de Burgers $\mathbf{b}_1$ se divise à l'intérieur du cristal en plusieurs dislocations à vecteurs de Burgers $\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \ldots, \mathbf{b}_n$, on vérifie nécessairement la condition

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \ldots + \mathbf{b}_n.$$

Si on admet que tous les vecteurs unités **1** qui déterminent l'orientation des dislocations sont issus du nœud de dislocations, alors

$$\sum_{i=1}^{n} \mathbf{b}_i = 0, \tag{3.30}$$

on est en présence d'une analogie évidente avec la loi de Kirchhoff relative au courant électrique.

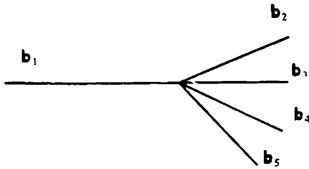


Fig. 3.16. Nœud de dislocations

Les cristaux peuvent être également le siège des défauts linéaires tels que les chaînes des lacunes ou des interstitiels. Il est clair que le circuit de Burgers mené autour de la région contenant une telle chaîne de défauts ponctuels ne se distingue pas du circuit de Burgers correspondant mené autour de la région dépourvue de défauts. Autrement dit, *pour une chaîne de défauts ponctuels le vecteur de Burgers est nul et il diffère de zéro seulement pour les dislocations.*

Le vecteur de Burgers est toujours l'un des vecteurs translation du réseau. Son module et sa direction sont donc limités par plusieurs valeurs discrètes déterminées par la structure du cristal.

3.8. Contraintes indispensables pour former une dislocation dans le cristal parfait

Pour former une dislocation dans le cristal parfait il faut, comme nous l'avons vu, réaliser un cisaillement dans une certaine partie du plan de glissement. Par conséquent, pour déterminer les contraintes nécessaires pour la formation de la dislocation, il faut calculer la grandeur τ_t qui est la *résistance au cisaillement* ou *contrainte de cisaillement dans le cristal parfait.* La méthode la plus simple de calcul de τ_t a été proposée par Frenkel.

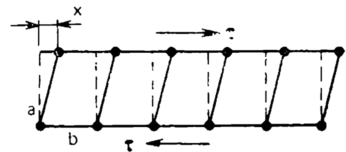


Fig. 3.17. Cisaillement d'un réseau rectangulaire

Considérons un réseau rectangulaire simple et désignons par x le décalage qui correspond à la contrainte de cisaillement τ appliquée (fig. 3.17). Lorsqu'un plan réticulaire se déplace progressivement par rapport à un autre, dans un réseau apparaissent des contraintes τ empêchant le cisaillement et tendant à rétablir l'équilibre compromis. En vertu de la symétrie du réseau, $\tau = 0$ avec $x = nb/2$, où $n = 0, 1, 2, \ldots$ Le réseau oppose à la contrainte appliquée une résistance, i.e. $\tau > 0$ avec $0 < x < b/2$, et enfin, $\tau < 0$ avec $^1/_2\ b < x < b$. Ces conditions sont obser-

vées par la fonction simple

$$\tau = k \sin (2\pi x/b). \qquad (3.31)$$

Ainsi, la *résistance au cisaillement dépend du déplacement suivant la loi sinusoïdale*. Le coefficient k de l'expression (3.31) est une certaine constante déterminée d'après la loi de Hooke. Pour de faibles déplacements $\sin (2\pi x/b) \approx 2\pi x/b$. Donc

$$\tau = k\,(2\pi x/b). \qquad (3.32)$$

D'autre part, pour de petits déplacements on observe la loi de Hooke

$$\tau = G\,(x/a), \qquad (3.33)$$

où G est le module de cisaillement. On peut donc écrire

$$k\,(2\pi x/b) = G\,(x/a). \qquad (3.34)$$

On en tire

$$k = \frac{b}{a}\,\frac{G}{2\pi}. \qquad (3.35)$$

Considérons maintenant l'expression (3.31). Elle montre que le coefficient k n'est rien d'autre que la résistance au cisaillement maximale opposée par le réseau pour $x = b/4$. Cette grandeur est prise justement pour la résistance au cisaillement théorique du cristal:

$$\tau_t = \frac{b}{a}\,\frac{G}{2\pi}. \qquad (3.36)$$

Ainsi, il est clair que la contrainte de cisaillement doit faire à peu près :

$$\tau_t \approx G/10. \qquad (3.37)$$

Des calculs plus rigoureux avec l'utilisation de meilleurs approximations pour les interactions interatomiques dans le plan de glissement donnent une valeur quelque peu plus petite:

$$\tau_t \approx G/30. \qquad (3.38)$$

L'expérience montre que dans la plupart des cristaux réels le cisaillement s'amorce sous des contraintes bien plus faibles: $\sim(10^{-4}$ à $10^{-5})\,G$. Comme nous le verrons par la suite (Ch. 4) les valeurs aussi basses des contraintes de cisaillement sont liées à ce que dans les cristaux le cisaillement est produit non par le déplacement des plans réticulaires isolés, mais par le glissement des dislocations déjà présentes dans le cristal.

Les dislocations apparaissent lors de la fabrication des cristaux, par exemple, lors de la solidification d'une fusion. Le mécanisme de leur formation n'est pas connu exactement. On suppose qu'il est lié à la précipitation des lacunes au cours du refroidissement. Lorsque le cristal est sursaturé en lacunes, il peut surgir des cavités sous forme

de disques susceptibles de se « fermer » avec formation de boucles de dislocation suivant la figure 3.18.

Il est très compliqué d'obtenir des cristaux dépourvus de dislocations. La densité de ces dernières, c'est-à-dire le nombre de lignes de dislocations qui croisent une aire unité à l'intérieur du cristal, varie de 10^2-10^3 cm^{-2} pour les cristaux les plus parfaits de silicium et de germanium *), à 10^{11}-10^{12} cm^{-2} dans les cristaux métalliques très déformés.

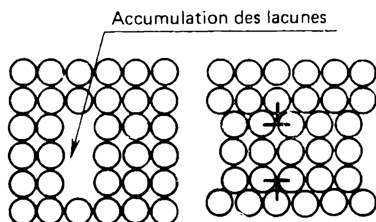


Fig. 3.18. Formation des dislocations par « fermeture » d'une cavité lacunaire

3.9. Mouvement des dislocations

Une dislocation est une configuration qui peut se déplacer facilement à travers un cristal. Supposons qu'une dislocation à vecteur unité **l** et vecteur de Burgers **b** se déplace dans un plan à normale **n** (le choix de la direction positive du vecteur **n** est arbitraire). Alors, $(\mathbf{nl}) = 0$. Soit **m**, le vecteur unité de la direction du mouvement de la dislocation (fig. 3.19) déterminé par la relation

$$\mathbf{m} = (\mathbf{nl}). \qquad (3.39)$$

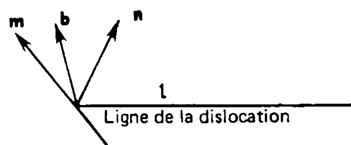


Fig. 3.19. Mouvement d'une dislocation

Appelons *positif* le côté du plan de glissement dans lequel est dirigé le vecteur **n**, l'autre côté étant dit *négatif*. Lorsque la dislocation se déplace sur le plan dans la direction **m**, la partie du cristal située du côté positif du plan se déplace d'un vecteur **b** par rapport à la partie qui se trouve du côté négatif. Considérons deux cas:

1. Le vecteur **b** repose dans le plan de glissement de la dislocation, i.e.:

$$(\mathbf{nb}) = 0. \qquad (3.40)$$

Ce mouvement d'une dislocation s'appelle *glissement*, et le plan de son mouvement, *plan de glissement*. La figure 3.20 montre que ce mouvement est réalisé par un faible réarrangement des atomes dans le voisinage de la ligne de dislocation (dans un matériau « mauvais »).

Le glissement ne s'accompagne pas de transfert de masse, il est réalisé sous l'action de faibles contraintes tangentielles τ. D'après le calcul la contrainte tangentielle nécessaire pour déplacer une dis-

*) Dans certaines conditions spéciales on parvient à obtenir des cristaux de silicium et de germanium pratiquement sans dislocations.

location est :

$$\tau = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi b}{a(1-\nu)}\right]. \tag{3.41}$$

Ici ν est le coefficient de Poisson ; les autres notations sont celles de (3.36). En posant $\nu = 0{,}3$ et $a = b$ on trouve $\tau \approx 3 \cdot 10^{-4}\,G$. L'ordre de grandeur de la valeur obtenue coïncide avec celle de la contrainte limite critique qui déclenche la déformation plastique des cristaux

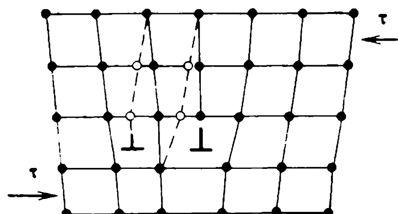
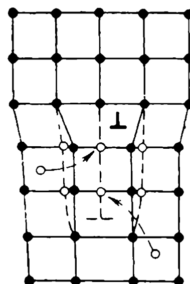


Fig. 3.20. Translation d'une dislocation par glissement une distance interatomique


Fig. 3.21. Déplacement d''une dislocation par absorption des intersticiels

réels. Ceci témoigne du fait que la déformation plastique des cristaux est liée au mouvement des dislocations. (Cette liaison est discutée de plus près au Ch. 4.)

2. Le vecteur **b** ne repose pas dans le plan de glissement de la dislocation, i.e.

$$(\mathbf{nb}) \neq 0. \tag{3.42}$$

Dans ce cas la dislocation en mouvement laisse derrière elle soit des lacunes, soit des intersticiels, suivant le signe de la composante de **b** parallèle au vecteur **n**. Si la densité du matériau se conserve dans le plan du déplacement, le mouvement de la dislocation s'accompagne obligatoirement, en vertu de la diffusion des atomes, de transfert de matière vers ce plan ou à partir de ce plan (fig. 3.21). Un tel mouvement s'appelle *propagation* du fait que *dans son mouvement* la dislocation se propage à partir de son plan de glissement vrai défini par la condition ($\mathbf{nb} = 0$). La propagation des dislocations joue un rôle important à des températures élevées, lorsque la mobilité de diffusion des atomes est élevée.

Si le vecteur **b** est parallèle au vecteur **l**, i.e. s'il s'agit d'une dislocation-vis, alors tout vecteur **n** tel que ($\mathbf{nl}$) = 0 satisfait également la condition (3.40) i.e. *tout mouvement d'une dislocation-vis est un glissement.* Le plan de glissement est alors indéfini. Un plan quel-

conque des plans de la région dont l'axe sert de ligne de dislocation représente le plan de glissement d'une dislocation-vis. La propagation des dislocations-vis associée au transfert par diffusion de la matière est impossible.

3.10. Contraintes liées aux dislocations. Energie des dislocations

Lorsqu'il se forme dans un cristal des dislocations le réseau subit une déformation élastique, et autour de la dislocation il se crée un champ de contraintes élastiques. Autour d'une dislocation-coin ce champ est d'une forme assez compliquée. D'un côté du plan de glissement qui comporte un demi-plan excédentaire (voir fig. 3.9) la distance entre les atomes est réduite, i.e. les atomes subissent l'action des contraintes de compression. De l'autre côté, la distance entre les rangées atomiques est accrue par rapport au cristal non perturbé, on est en présence des contraintes de traction. Cette extension locale a été nommée *dilatation*. Autour d'une dislocation-vis la forme du champ de contraintes est plus simple.

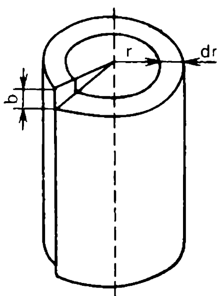


Fig. 3.22. Dislocation-vis obtenue par déformation d'un tube cylindrique découpé dans un cristal

Découpons en pensée dans un cristal un tube cylindrique de rayon r et formons le long de son axe une dislocation-vis en coupant le cylindre et en déplaçant les bords de la coupe à la distance b comme c'est représenté sur la figure 3.22. Du fait de la déformation élastique apparue dans le tube le déplacement élastique total est égal à b en parcourant le circuit long de $2\pi r$. De la sorte, la déformation élastique moyenne est égale à $b/(2\pi r)$. En appliquant la loi de Hooke on trouve la contrainte moyenne

$$\tau = G\frac{b}{2\pi r}. \qquad (3.43)$$

On voit que le champ des contraintes d'une dislocation rectiligne est d'un ordre à grande distance, en décroissant comme r^{-1}. A la distance $(10^3\text{-}10^4)\ b$ de la ligne de dislocation les contraintes valent $\sim(10^{-4}\text{-}10^{-5})\ G$. Nous avons déjà vu que sous de telles contraintes les dislocations peuvent déjà se déplacer. Ainsi, si une dislocation se trouve à une distance de $\sim(10^3\text{-}10^4)\ b$ d'une autre dislocation, les contraintes produites par la première dislocation peuvent amorcer le glissement de la deuxième. Donc, on peut dire que les dislocations subissent une forte interaction élastique. La figure 3.23 permet de

comprendre sans peine que deux dislocations-coin disposées dans le même plan de glissement se repoussent, si elles sont de même signe et s'attirent, si les signes sont contraires.

Dans ce dernier cas les dislocations peuvent s'approcher l'une de l'autre et annihiler (fig. 3.24, *a*). Alors, les deux demi-plans « excédentaires » forment un seul plan atomique. L'annihilation des dislocations de signes contraires, reposant dans des plans de glissement parallèles, peut s'accompagner de la formation des intersticiels (fig. 3.24, *b*) ou des lacunes (fig. 3.24, *c*). Au cours de la déformation plastique cet effet joue un rôle très important en produisant des défauts ponctuels.

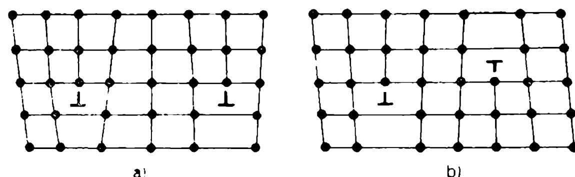


Fig. 3.23. Deux dislocations-coin disposées dans un plan de glissement : *a*, les dislocations de même signe se repoussent ; *b*, les dislocations de signes contraires s'attirent

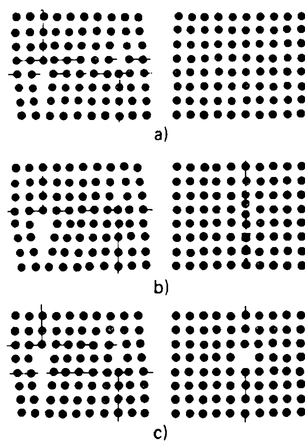


Fig. 3.24. Deux dislocations-coin de signe opposé se déplacent dans des plans de glissement voisins

Deux dislocations-vis de même vecteur de Burgers **b** mais de signes contraires se déplaçant dans le même plan de glissement s'annulent également.

(3.43) entraîne que pour $r \to 0$ les contraintes tendent vers l'infini, i.e. *au centre de la dislocation la loi de Hooke n'est pas observée.* Là pour déterminer le champ des contraintes il faut utiliser le modèle atomique discret. La région autour de la ligne de dislocation, où la théorie de l'élasticité linéaire n'est pas applicable, s'appelle *noyau de la dislocation.* Le rayon de ce noyau $r_0 \approx b$.

Calculons l'énergie de la dislocation en supposant, comme auparavant, que le cristal se comporte comme un corps élastique. Utilisons à cet effet le modèle de la dislocation-vis représenté sur la figure 3.22. Pour réaliser le décalage des bords de la coupe (voir fig. 3.22) il faut appliquer les forces réparties à la surface de cette coupe. Il est clair que l'énergie de dislocation E_d est égale au travail

réalisé par ces forces pour produire le déplacement **b**, i.e.

$$E_d = \int (\mathbf{Fb})\, dS. \tag{3.44}$$

Ici l'intégrale est prise par rapport à toute l'aire de la coupe. Pour calculer E_d, il faut trouver la force moyenne **F** (par surface unité) appliquée au point de l'aire dans le processus du déplacement. Imaginons le cristal sous la forme d'un ensemble des tubes concentri

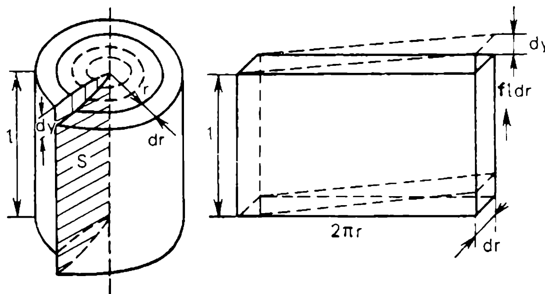


Fig. 3.25. Tube cylindrique développé en plaque plane

ques dont le centre est le siège de la dislocation. Si l'épaisseur de chaque tube est petite, sa forme géométrique n'influe pas sensiblement sur le calcul de la force opposée au déplacement. Cette force ne change pas si le tube à parois minces est déroulé en une plaque plane (fig. 3.25).

Sous l'action de la force $\mathbf{f}l dr$ appliquée à la face de la plaque, celle-ci subit le déplacement dy. Ici $l dr$ est l'aire de la face, alors que **f** est la force rapportée à une aire unité.

La force **f** nécessaire pour provoquer le cisaillement égal à **b** dans le tube cylindrique distant de r de la ligne de dislocation est calculée d'après la loi de Hooke:

$$\mathbf{f} = G\mathbf{b}/(2\pi r). \tag{3.45}$$

La force **F** de (3.44) est la valeur moyenne de la force $\langle \mathbf{f} \rangle$ et constitue la moitié de la valeur de **f** dans le cisaillement **b**, c'est-à-dire

$$\mathbf{F} = \langle \mathbf{f} \rangle = \frac{1}{2}\mathbf{f} = \frac{G\mathbf{b}}{4\pi r}. \tag{3.46}$$

De la sorte, l'énergie de la dislocation

$$E_d = \int \frac{Gb^2}{4\pi r^2}\, dS = \int_{r_0}^{R} \int_{0}^{l} \frac{Gb^2}{4\pi r}\, dr\, dy, \tag{3.47}$$

ou

$$E_d = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}. \qquad (3.48)$$

Ici l est la longueur de la dislocation ; r_0, le rayon de son noyau. Pour des valeurs connues de r_0 et de l, l'énergie de la dislocation dépend de la limite d'intégration de R par rapport à la coordonnée r. Dans un cristal infini, l'énergie d'une dislocation isolée est également infiniment grande. Pourtant, dans des cristaux réels la densité des dislocations est assez grande, de sorte que la distance moyenne entre les dislocations est égale environ à 10^4 distances interatomiques. Dans le cas d'une distribution chaotique des dislocations leur interaction conduit dans le voisinage de chaque dislocation à la compensation réciproque des déformations élastiques. Ainsi, les déformations élastiques sont supprimées à des distances égales à peu près à la distance moyenne entre les dislocations, i.e. on peut admettre que $R \approx 10^4\, b$.

Si le vecteur de Burgers **b** de (3.48) est pris égal à 0,25 nm, et le module de cisaillement G 10^{11} Pa, alors par 1 m de longueur de la dislocation E_d vaut $4 \cdot 10^{-9}$ J, ou par distance interatomique le long de la ligne de dislocation, $\approx 10^{-18}$ J (≈ 6 eV). Cette valeur est très grande.

Des calculs quelque peu compliqués de l'énergie d'une dislocation-coin amènent l'expression suivante :

$$E_d = \frac{Gb^2 l}{4\pi (1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}. \qquad (3.49)$$

La comparaison de (3.49) et de (3.48) montre que les énergies des dislocations-vis et dislocations-coin ne se distinguent pas beaucoup. Lorsque le vecteur de Burgers croît, l'augmentation de l'énergie d'une dislocation est proportionnelle à b^2. C'est pourquoi la dislocation à vecteur de Burgers **b** $n\mathbf{b}_1$ est instable, du fait qu'en se divisant en n dislocations isolées à vecteur de Burgers b_1 plus petit elle peut réduire son énergie de la valeur

$$\frac{Gn^2 b_1^2 l}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \text{ à la valeur } n \frac{Gb_1^2 l}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}.$$

Dans la discussion des défauts ponctuels nous avons vu que leur concentration dépend sensiblement de la température thermodynamique $\{\sim \exp[-E/(k_B T)]\}$. *Les dislocations possèdent cette propriété principale que leur quantité ne dépend pas de la température.* Ceci est lié au fait que l'énergie de leur formation est très grande et aux températures normales le facteur de Boltzmann $\exp[-E/(k_B T)]$ ne joue pas un rôle important. La densité des dislocations dans un cristal dépend surtout de son histoire précédente, i.e. de la méthode de la formation, de la taille, etc.

3.11. Interaction des dislocations avec les défauts ponctuels

Tous les cristaux réels possèdent simultanément des dislocations et des défauts ponctuels qui donnent lieu toujours à une interaction. Il en est ainsi du fait que même les imperfections les plus simples, notamment les lacunes et les intersticiels, sont entourées de champs de contraintes élastiques. Il est clair qu'un intersticiel est un fort centre de répulsion qui engendre dans le réseau des contraintes de compression. Les lacunes, au contraire, tendent à comprimer le réseau autour d'elles et constituent donc un centre de traction relativement fort. Comme nous l'avons déjà dit, les régions de compression et de traction entourent également les dislocations-coin. C'est pourquoi entre les dislocations-coin et les défauts ponctuels s'établit une interaction élastique. Les intersticiels et les lacunes sont attirés par la dislocation. Dans la région de la traction apparaît une concentration accrue d'intersticiels et une concentration réduite de lacunes, alors que dans la région de compression c'est le contraire (fig. 3.26).

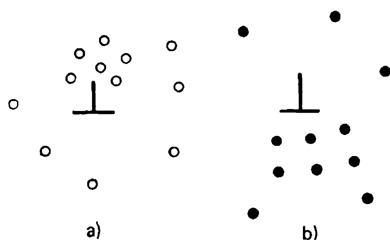


Fig. 3.26. Distribution des lacunes (a) et des intersticiels (b) autour d'une dislocation-coin

Dans la plupart des métaux, l'énergie de formation des lacunes est sensiblement inférieure à celle des intersticiels. Par exemple, pour les métaux nobles, les valeurs typiques de l'énergie constituent respectivement 1 et 5 eV. Pour toutes les températures, y compris celle de la fusion, la concentration des intersticiels thermiques est donc négligeable par rapport à celle des lacunes thermiques. Une concentration notable des intersticiels peut être obtenue par irradiation ou par déformation plastique.

Si un cristal comporte des atomes d'impureté, entre ces derniers et les dislocations apparaît également une interaction. Les atomes dissous occupent soit la position de substitution, en remplaçant les atomes de l'élément initial dans les nœuds du réseau, soit constituent des atomes insérés en logeant dans les interstices. Dans chaque cas l'impureté présente un centre d'élargissement ou de réduction. Tout comme les composantes des paires de Frenkel, les atomes étrangers sont attirés par la dislocation et se répartissent autour d'elle. Les calculs montrent que dans la région limitée par les rayons r_0 et R, le nombre d'atomes d'impureté excédentaires par dislocation-coin rectiligne de longueur unité est

$$\frac{N}{L} = \frac{\pi\beta^2 I_0}{2(k_B T)^2} \ln \frac{R}{r_0}. \tag{3.50}$$

Ici I_0 est la concentration d'équilibre de l'impureté dans les régions dépourvues de dislocations, alors que β est déterminé par l'expression

$$\beta = \frac{Gb^2}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} (V_s - V_a), \tag{3.51}$$

où V_s et V_a sont les volumes des atomes de l'impureté et de la matrice; ν, le coefficient de Poisson.

On voit que pour $R \to \infty$ le quotient N/L tend également vers l'infini, donc, *dans un cristal infini pour les atomes d'impureté la capacité d'une dislocation rectiligne est infinie.* Comme nous l'avons dit, dans les cristaux réels $R \approx 10^4 b$. Si l'on adopte

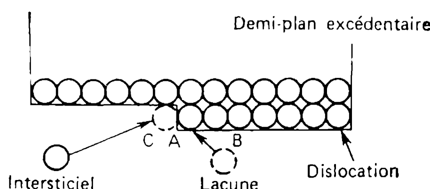


Fig. 3.27. Absorption des défauts ponctuels par le palier d'une dislocation-coin

$\nu = 0{,}3$, $V_s = 1{,}1\,V_a$, $r_0 = 2b$, alors pour $k_B T \approx 0{,}05$ eV on obtient : $N/L \approx 50\, b^2 I_0$. Pour les cristaux, par exemple à 2 % d'impureté, ceci donne environ un atome d'impureté dissout par plan atomique traversé par une dislocation. Dans les cristaux non alliés cet effet est négligeable.

Les défauts ponctuels et les atomes d'impuretés interagissent aussi avec les dislocations-vis. En vertu de l'anisotropie dans la plupart des cristaux réels les perturbations dues aux défauts sont asymétriques. Ceci provoque autour d'une dislocation-vis leur interaction avec les contraintes de cisaillement. Sous ce rapport, la différence entre les dislocations-coin et les dislocations-vis n'est pas aussi grande qu'il peut sembler au premier abord.

Un résultat très important de l'interaction des défauts ponctuels physiques (des lacunes et des intersticiels) avec les dislocations est leur annihilation sur une dislocation. Le mécanisme de ce phénomène est rendu clair par la figure 3.27 qui représente une dislocation-coin passant d'un plan de glissement dans un autre disposé plus haut d'une distance interatomique. Un tel passage s'appelle *gradin.* Si une lacune s'approche du point A, le gradin se déplace en position B, et la lacune elle-même disparaît. Lors de l'absorption d'un intersticiel, le gradin se déplace en position C. De cette façon, les gradins présentent un écoulement des défauts ponctuels.

Le processus inverse, l'émission des défauts ponctuels par gradins, du point de vue thermodynamique, est équiprobable à l'absorption. Actuellement il est universellement admis que les gradins des

dislocations sont des sources de défauts ponctuels thermiques bien plus importantes que le joint d'un cristal.

Outre l'interaction élastique examinée ci-dessus, la plupart des solides donnent lieu à une interaction électrique entre les dislocations et les défauts ponctuels. Sa manifestation est la plus prononcée dans les cristaux ioniques.

3.12. Sources des dislocations

Nous avons indiqué dans ce qui précède que les dislocations apparaissent au cours de la croissance des cristaux. Dans des conditions définies on peut obtenir des solides à très faible densité des dislocations ($\sim 10^2$ cm^{-2} et même moins). En même temps il est bien connu

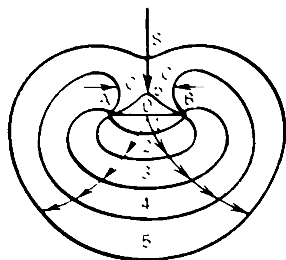


Fig. 3.28. Source de Frank-Read

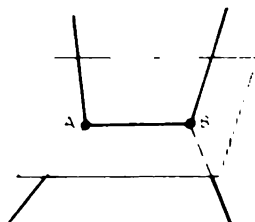


Fig. 3.29. Tronçon de la dislocation AB aux extrémités fixées

que lors de la déformation la densité des dislocations augmente pour atteindre parfois la valeur de 10^{12} cm^{-2}. Pour expliquer ce fait il faut admettre qu'à l'intérieur d'un cristal existent des *sources de dislocations*.

L'un des mécanismes possibles de la multiplication des dislocations a été proposé par F. Frank et V. Read. L'action d'une source de Frank-Read est schématisée sur la figure 3.28. La ligne AB représente une dislocation-coin aux extrémités fixées. Bien que la ligne de dislocation ne peut pas se rompre à l'intérieur du cristal, elle peut se terminer sur un certain plan, en tournant dans une autre direction ou en se réunissant dans le nœud avec d'autres dislocations passant par le plan donné. Cette situation est illustrée par la figure 3.29. Les nœuds A et B sont des points de fixation de la dislocation. Cette fixation peut avoir lieu également sur les atomes d'impureté.

Frank et Read ont établi que le segment d'une dislocation du type AB reposant dans le plan de glissement peut agir comme une source d'un nombre illimité de dislocations. Sous l'action d'une contrainte extérieure τ la dislocation commence à s'incurver dans le plan de glissement et prend la position 1 (voir fig. 3.28) (si les extrémités du segment étaient libres la dislocation deviendrait mobile

par glissement). L'incurvation progressive de la dislocation ne peut se poursuivre que sous la croissance continue de la contrainte τ qui atteint la valeur maximale lorsque la dislocation prend la forme d'un demi-cercle. Alors

$$\tau_{cr} = Gb/l, \tag{3.52}$$

où l est la longueur du segment AB. Cette contrainte est critique.

Pour des τ dépassant τ_{cr} la configuration devient instable et la dislocation se dilate spontanément en prenant les positions *2*, *3*, *4*. En position *4* les parties C et C' de la boucle de dislocation possèdent des composantes hélicoïdales de signes contraires, i.e. s'attirent dans le même plan de glissement pour s'annuler. Il en résulte une multiplication de la dislocation en formant deux parties: extérieure et intérieure (position *5*). La partie extérieure pousse jusqu'à la surface du cristal, alors que la partie intérieure adopte l'état initial. Ensuite le processus reprend et se poursuit tant que sont appliquées des contraintes extérieures. Le nombre de dislocations générées par une source de Frank-Read est illimité, mais dans le cas général les boucles des dislocations extérieures ne sont pas toutes à quitter le cristal. Le nombre de dislocations augmente tant qu'à la suite de l'interaction des champs élastiques des dislocations la contrainte inverse globale n'équilibre la contrainte critique du cisaillement τ_{cr} nécessaire pour le fonctionnement de la source. Après quoi la source devient inactive.

J. Bardeen et C. Hering ont décrit un autre mécanisme de la génération des dislocations partiellement analogue au mécanisme de Frank-Read. Dans ce cas, également, le segment de la dislocation fixé s'incurve, mais par propagation et non par glissement. L'action de la source de Bardeen-Hering peut devenir claire si l'on suppose que le plan de glissement d'une dislocation-coin AB (voir fig. 3.29) repose non pas dans le plan de la feuille, comme dans le cas précédent, mais lui est perpendiculaire. Le mouvement de la dislocation vers le haut et vers le bas peut s'effectuer en vertu de l'apparition ou de l'absorption des lacunes. Lorsque la boucle en extension se recouvre d'une façon analogue à C et C' de la figure 3.28, la dislocation se rompt, il se forme une boucle extérieure et le segment initial AB se rétablit. Il est clair que l'effet d'une telle source dépend de la concentration des lacunes. En plus des sources des dislocations examinées, il en existe d'autres encore.

3.13. Défauts d'empilement et dislocations partielles

Nous avons déjà noté que les défauts d'empilement, les joints des grains et des macles, les limites des domaines, la surface du cristal se rapportent aux imperfections bidimensionnelles. L'étude des

questions relatives à la surface et aux limites des domaines fera l'objet des chapitres suivants. Ici nous procédons à une revue sommaire des défauts d'empilement et des joints des grains.

Les défauts d'empilement sont liés à ce qu'on appelle les dislocations *partielles* ou *incomplètes*. Les dislocations qui ont été examinées ci-dessus sont dites *parfaites*, *complètes* ou dislocations *unités*. Leur vecteur de Burgers est égal au vecteur du réseau.

Pour former une dislocation partielle on peut procéder de la même façon que dans le cas d'une dislocation unité, i.e. en pratiquant dans le cristal une coupe suivant la surface S (voir fig. 3.8) et en déplaçant les bords de la coupe d'un vecteur **b**. Si le vecteur **b** est

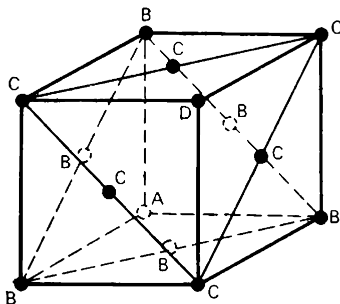


Fig. 3.30. Réseau cubique à faces centrées

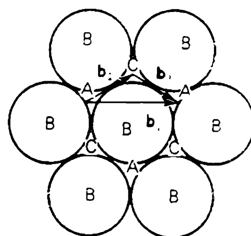


Fig. 3.31. Déplacements éventuels des atomes dans un plan à empilement compact (visualisés par les vecteurs $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$)

inférieur au vecteur du réseau, on observe la non-coïncidence des réseaux des deux côtés de la surface de la coupe. Le bord de la surface de non-coïncidence s'appelle *dislocation partielle*. Notons que lors de la formation d'une dislocation unité on observe la coïncidence des réseaux des deux côtés de la surface S.

Dans le cas où les réseaux ne coïncident pas la surface de la coupe S doit avoir en général une énergie très élevée. C'est pourquoi dans la plupart des cristaux on n'observe pas de tels déplacements. Pourtant, dans les cristaux à empilement compact la formation des dislocations partielles et des défauts d'empilement qui leur sont liés est relativement facile.

Les structures à faces centrées et à empilement hexagonal compact peuvent être présentées comme une série des plans à empilement compact posés l'un sur l'autre. Dans les structures à faces centrées les plans à empilement compact sont les plans (111). Soient A, B, C, D, E, . . . les atomes reposant dans les plans successifs (111) (fig. 3.30). La figure montre que dans la projection sur l'un des plans (111) les atomes D coïncident avec les atomes A, les atomes E avec

les atomes *B*, etc., i.e. toute la suite des plans à empilement compact peut s'écrire: *ABCABC* . . . Dans les cristaux à empilement hexagonal compact la suite est différente: *ABABAB* . . .

La figure 3.31 représente la disposition des atomes dans l'un des plans (111). Si on réalise le cisaillement de la couche supérieure (sur la figure elle n'est pas représentée) à la distance *AA*, les atomes du plan sus-jacent se situeront de nouveau dans le site *A*, i.e. après le déplacement le long du plan de glissement la structure se trouve de nouveau rétablie. Un tel cisaillement correspond à la formation d'une dislocation unité à vecteur de Burgers $\mathbf{b}_1$. Mais si l'on effectue le cisaillement du plan supérieur par rapport au plan inférieur de vecteur $\mathbf{b}_2$ ou $\mathbf{b}_3$, alors les atomes du site *A* tomberont dans le site *C*, ou de *C* dans *A*. Dans ces conditions l'ordre de l'alternance des plans (111) se trouve perturbé. Au lieu de la suite ordinaire *ABCABC* . . . apparaît la suite . . . *ABCABABCABC* . . . De cette façon, dans une structure à faces centrées apparaît une mince intercouche d'un empilement hexagonal compact. C'est notamment le défaut d'empilement. Les bords du défaut d'empilement présentent des dislocations partielles.

Dans un réseau à faces centrées les défauts d'empilement peuvent être produits non seulement par glissement. On peut, par exemple, éliminer la couche à empilement compact par diffusion des lacunes dans cette couche, puis joindre les couches voisines. Ainsi, après l'élimination de la couche *B* la suite sera . . . *ABCACABC* . . . Ce défaut s'appelle *défaut d'empilement de soustraction*. On peut l'envisager comme la couche *CACA* de la structure à empilement hexagonal compact.

On peut, à l'inverse, introduire par diffusion des intersticiels dans l'intervalle entre les couches voisines, une couche excédentaire. Alors, en introduisant, par exemple, la couche *B* on forme un empilement . . . *ABCBABC* . . . Ce défaut s'appelle *défaut d'empilement inséré*. On peut le considérer comme deux joints connexes de macle *BCB* et *BAB*.

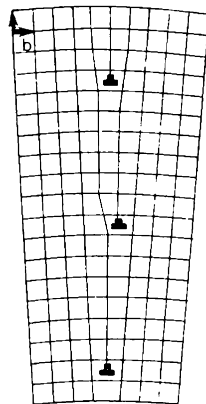


Fig. 3.32. Joint des grains à faible angle de désorientation

3.14. Joints des grains

Les polycristaux se composent d'un grand nombre de cristaux, petits grains monocristallins séparés par certaines zones de transition qui s'appellent *joints des grains*. Le joint est une surface entre deux monocristaux d'orientation différente, entre lesquels la continuité de la matière n'est pas interrompue. Pendant longtemps on considé-

rait que c'est une couche amorphe d'une épaisseur de quelques nanomètres. Or, de nos jours il est établi avec certitude que la région du « mauvais » matériau du joint entre les grains ne dépasse pas une ou deux distances interatomiques.

Burgers a émis l'hypothèse que les joints des grains désorientés d'un petit angle sont constitués d'un ensemble des dislocations. Le joint à petit angle de séparation de deux grains est schématisé sur la figure 3.32. De nombreuses recherches expérimentales confirment le caractère de dislocation des joints. La figure 3.32 montre qu'un joint à petit angle sépare des grains monocristallins, dont la désorientation est négligeable. Dans les cristaux réels l'angle de désorientation varie de quelques secondes angulaires à 3 ou 5°. L'angle de désorientation est lié au vecteur **b** des dislocations-coin et à la distance D entre elles par la relation :

$$\operatorname{tg} \theta \approx \theta = b/D. \qquad (3.53)$$

Les joints des grains influent sensiblement sur de nombreuses propriétés des cristaux, et notamment sur la conductivité électrique, l'absorption des ultrasons, les propriétés optiques, etc. La présence des joints conduit à ce que dans les polycristaux le coefficient de diffusion des impuretés est bien plus élevé que dans les monocristaux.

CHAPITRE 4

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES SOLIDES

4.1. Etat sollicité et déformé

Les propriétés mécaniques des solides traduisent leur réaction à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques: compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, électriques, magnétiques, etc.

Les propriétés mécaniques sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaison qui interviennent entre les atomes ou les molécules constitutifs d'un solide.

La science et la technique modernes ne cessent d'imposer aux propriétés mécaniques des solides des prescriptions accrues. Par exemple, une large utilisation dans toutes les branches de l'économie nationale des métaux est due à ce qu'ils possèdent tout un ensemble des propriétés mécaniques: résistance élevée, dureté et élasticité, combinées à une bonne plasticité et viscosité. De nos jours on a obtenu des alliages métalliques capables de travailler aussi bien dans les conditions d'un froid profond et des températures très élevées, manifestant dans ces conditions de bonnes caractéristiques de résistance qui varient très peu pendant de grandes durées.

Le niveau des acquisitions dans le domaine d'obtention des matériaux à propriétés améliorées est actuellement très élevé. Toutefois, ces acquisitions seraient impossibles sans une approche scientifiquement justifiée des problèmes d'amélioration des propriétés mécaniques. Une telle approche est devenue possible avec le développement des méthodes d'exploration physiques des solides, et, en premier lieu, des méthodes structurales: étude aux rayons X, par diffraction des électrons, par diffractométrie neutronique, par l'exploration au microscope électronique. Il est évident que la plupart des propriétés des solides dépend des particularités de leur structure atomique. L'élaboration de la *théorie des imperfections*, et, en premier lieu, de la *théorie des dislocations* est devenue un grand pas dans le développement de la théorie physique de la résistance des solides. Il s'est avéré que la résistance mécanique dépend surtout des dislocations et que les faibles perturbations de la disposition des atomes du réseau cris-

tallin modifient brusquement une propriété structurale aussi sensible à la déformation plastique que la résistance.

Malgré les succès de la théorie et de la pratique dans le domaine de la recherche et de la modification des propriétés mécaniques dans le sens nécessaire il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine.

Contrainte mécanique. Si un corps se trouve sous l'action des forces extérieures, en chacun de ses points apparaissent des *contraintes mécaniques*. On dit alors que le corps se trouve à l'état de contrainte. Si dans un tel corps on découpe un élément de volume, il subit l'action de deux types de forces : 1) forces volumiques (par exemple, la pesanteur) qui s'exercent sur tous les éléments du corps ;

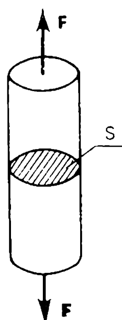


Fig. 4.1. Définition de la notion des contraintes mécaniques

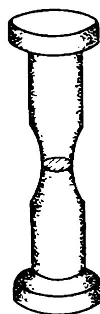


Fig. 4.2. Formation d'un « col en traction » d'une éprouvette cylindrique

2) forces appliquées à la surface de l'élément et exercées par les parties du corps qui l'entourent. Ces dernières forces sont proportionnelles à l'aire de la surface de l'élément. Une telle force rapportée à une surface unité s'appelle contrainte.

Par exemple, dans les conditions d'un équilibre statique pour la traction axiale d'une tige cylindrique isotrope (fig. 4.1) la force extérieure **F** est équilibrée par la force intérieure de la résistance $\int \sigma dS$, où σ est la contrainte normale au plan de la section, et S, l'aire de la section droite de la tige, i.e.

$$F = \int \sigma \, \mathrm{d}S.$$

Si la répartition des contraintes suivant la section est uniforme, $F = \sigma \int \mathrm{d}S = \sigma S$, d'où

$$\sigma = F/S. \tag{4.1}$$

En portant dans la formule $F = 1$ N, $S = 1$ m², on obtient:

1 unité de contrainte = 1 N/m² = 1 Pa, la contrainte est exprimée en mêmes unités que la pression.

Il convient de distinguer les *contraintes vraies des contraintes conventionnelles*. Les contraintes vraies sont déterminées en rapportant la force, appliquée à l'éprouvette, à la valeur *réelle* de l'aire de la section qui change sous des contraintes responsables d'une déformation suffisante. Par exemple, de fortes déformations produites par la traction d'une éprouvette aboutissent à la formation progressive d'un « col » représenté sur la figure 4.2.

Les contraintes conventionnelles se calculent en rapportant la force à l'aire de la section *initiale* de l'éprouvette, dans tout l'intervalle de la déformation, jusqu'à la destruction de l'éprouvette.

Pour décrire l'état de contrainte, admettons que dans le corps tout entier la contrainte est *homogène* (la même en tous les points du corps), toutes les parties du corps sont en équilibre statique, les forces volumiques (sollicitant tous les éléments du corps, par exemple, la pesanteur) et les moments volumiques sont absents. Choisissons un point O dans le volume de ce corps et construisons autour de lui, comme dans la théorie de l'élasticité classique, un cube infiniment petit (fig. 4.3). Retenons les trois axes réciproquement perpendiculaires x, y, z issus de ce point en tant que système de coordonnées orthogonal. Puisque dans ce qui suit il est plus commode d'opérer avec des chiffres, désignons l'axe x par le chiffre *1*, l'axe y, par *2*, et l'axe z, par *3*. Les arêtes du cube élémentaire sont parallèles aux axes Ox, Oy, Oz.

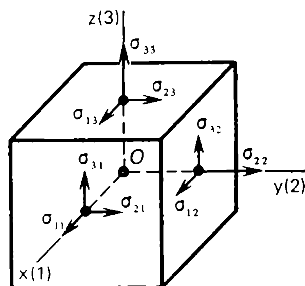


Fig. 4.3. Contraintes sollicitant les faces d'un cube élémentaire

En équilibre, les forces appliquées aux faces opposées sont égales ; il suffit donc d'examiner les forces qui agissent sur les trois axes réciproquement perpendiculaires. Décomposons chacune des contraintes qui agissent sur les trois faces du cube non parallèles en une composante normale et deux tangentes, i.e. situées dans une face considérée.

Désignons par σ_{ij} la composante de la contrainte subie dans la direction i par la face perpendiculaire à l'axe j. Alors, σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} sont des **contraintes normales** (traction ou compression), σ_{12}, σ_{21}, σ_{32}, etc., des **contraintes tangentielles (cisaillement)**.

Ainsi, en un point l'état de contrainte est caractérisé par neuf grandeurs σ_{ij} qui sont les *composantes du tenseur d'ordre 2, tenseur des contraintes mécaniques*:

$$T_\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}. \qquad (4.2)$$

Le cube élémentaire étant à l'état d'équilibre et la contrainte étant homogène, on peut montrer en examinant les moments de rotation autour d'un axe quelconque que $\sigma_{23} = \sigma_{32}$; $\sigma_{31} = \sigma_{13}$; $\sigma_{12} = \sigma_{21}$. On en tire que de neuf composantes six seulement sont indépendantes, et que le tenseur est *symétrique*, donc, ses composantes symétriques par rapport à la diagonale principale sont égales entre elles ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$).

L'état de contrainte qui apparaît dans un solide influe sensiblement sur les processus de sa déformation et de sa destruction.

Une caractéristique importante de l'état de contrainte est le *coefficient de flexibilité*, égal au rapport entre les contraintes tangentielles maximales et les contraintes normales maximales. Plus ce coefficient est petit, plus l'état de contrainte est « rigide ». Les contraintes tangentielles contribuent à la marche de la déformation plastique, et les contraintes normales, à la rupture des liaisons interatomiques, à la destruction fragile d'un solide.

Déformation. *La déformation est une modification du volume ou de la forme d'un corps sous l'action de la force extérieure sans que sa masse change.* La déformation est un processus dans lequel varie la distance entre certains points du corps. Les formes les plus simples de la déformation sont la *traction*, la *compression*, la *flexion*, le *cisaillement*, la *torsion*.

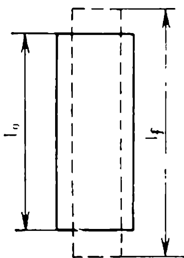


Fig. 4.4. Allongement d'une éprouvette cylindrique en traction

Dans le cas de la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique la déformation élémentaire est l'allongement. Sous l'action d'une force de traction appliquée l'éprouvette augmente en longueur et diminue suivant le diamètre. Ordinairement, la déformation est exprimée en unités relatives. Ainsi, si l'éprouvette avait une longueur initiale l_0 et l_f après l'application de la force de traction (fig. 4.4), sa *déformation relative*

$$\varepsilon = (l_f - l_0)/l_0. \qquad (4.3)$$

Tout comme dans le cas des contraintes il convient de *distinguer les déformations conventionnelles* (ε) (allongement et cisaillement) *des déformations vraies* (e); ceci présente un intérêt particulier pour de grandes déformations. Dans le calcul des déformations vraies figure non pas la longueur initiale constante, mais la longueur variable qui augmente (en traction) au cours de la déformation.

Par exemple, si l'éprouvette sollicitée change sa longueur de l_0 à l_f, le processus de déformation peut être divisé en segments. D'abord l'éprouvette s'est allongée jusqu'à l_1, puis jusqu'à l_2, l_3,

etc. ; alors l'allongement total

$$e = \frac{l_1 - l_0}{l_0} + \frac{l_2 - l_1}{l_1} + \frac{l_3 - l_2}{l_2} + \ldots + \frac{l_f - l_{f-1}}{l_{f-1}}. \quad (4.4)$$

Si l'on diminue les segments pour lesquels on calcule l'allongement, on obtient à la limite sa valeur vraie

$$e = \int_{l_0}^{l_f} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_f}{l_0}. \quad (4.5)$$

Les déformations conventionnelles et vraies sont liées entre elles. En effet, $\xi = (l_f - l_0)/l_0 = l_f/l_0 - 1$, d'où $l_f/l_0 = 1 + \varepsilon$; alors

$$e = \ln (l_f/l_0) = \ln (1 + \varepsilon). \quad (4.6)$$

Pour de faibles déformations, les déformations vraies et conventionnelles se confondent pratiquement. Pour de petits ε on a $\ln (1 + \varepsilon) = \varepsilon - \varepsilon^2/2 + \varepsilon^3/3 - \ldots$ En se bornant au premier terme du développement on obtient que réellement $e \approx \varepsilon$. Pour de grandes déformations leurs valeurs vraies et conventionnelles présentent une différence notable.

Montrons-le sur un exemple.

Supposons qu'en traction la longueur d'une tige a doublé, et en compression, elle a dédoublé. En utilisant les formules mentionnées calculons les déformations conventionnelles et vraies. Pour la traction :

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_0}{l_0} = \frac{2l_0 - l_0}{l_0} = 1; \quad e = \ln \frac{2l_0}{l_0} = 0,69.$$

Pour la compression

$$\varepsilon = \frac{l_0/2 - l_0}{l_0} = -0,5; \quad e = \ln \frac{l_0/2}{l_0} = -0,69.$$

On voit qu'en compression et en traction les déformations vraies sont égales et ne se distinguent que par le signe, alors que les déformations conventionnelles se distinguent encore suivant la valeur.

Une propriété importante des **déformations vraies est leur additivité**. En effet, si la traction d'une éprouvette est réalisée en deux étapes, la première de l_0 à l_n, et la deuxième de l_n à l_f, et si on calcule les déformations réelles, il vient

$$e_1 = \ln \frac{l_n}{l_0}; \quad e_2 = \ln \frac{l_f}{l_n}; \quad e_{glob} = \ln \frac{l_n}{l_0} + \ln \frac{l_f}{l_n} = \ln \frac{l_f}{l_0} = e_1 + e_2. \quad (4.7)$$

Il est facile de montrer sur ce même exemple que pour des **déformations conventionnelles la propriété d'additivité n'est pas observée**, c'est-à-dire

$$\varepsilon_{glob} \neq \varepsilon_1 + \varepsilon_2. \quad (4.8)$$

La propriété d'additivité des déformations vraies présente de l'intérêt pour la pratique. Ainsi, dans le travail des métaux par déformation plastique en plusieurs passes le calcul de la déformation globale devient notablement plus simple.

Pour une description complète de l'état déformé, outre les allongements (raccourcissements), il faut connaître les cisaillements engendrés par les contraintes tangentielles. Dans les essais mécaniques il est d'usage de caractériser les déformations par la variation relative des dimensions linéaires des éprouvettes, ainsi que par l'*angle de cisaillement* α, i.e. l'angle auquel a changé l'angle droit initial de

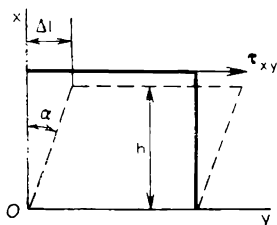


Fig. 4.5. Modification de la forme et des dimensions d'un corps sous l'action des contraintes tangentielles τ_{xy}. Cisaillement simple

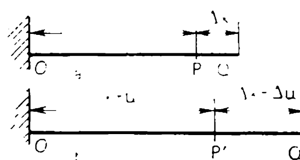


Fig. 4.6. Déformation d'une corde: *a*, avant; *b*, après la traction

l'élément de surface du corps ou de l'éprouvette déformés. On appelle *cisaillement relatif* γ la tangente de l'angle de cisaillement (fig. 4.5).

D'après la figure 4.5, $\gamma = \Delta l/h = \operatorname{tg} \alpha$. Pour de faibles déformations $\operatorname{tg} \alpha \approx \alpha = \gamma$.

Toute déformation peut être présentée sous la forme d'une combinaison définie des cisaillements et des allongements. Dans le cas général, pour la description mathématique de l'état déformé au point retenu qui nous intéresse pour quelques raisons, il faut déterminer pour une direction quelconque issue de ce point les changements produits par la déformation: la distance entre deux points voisins et l'angle entre deux directions quelconques.

Dans l'exposé des *principes mathématiques de l'état déformé* nous allons envisager seules les déformations homogènes infiniment petites. Considérons d'abord le cas d'une déformation unidimensionnelle d'une corde allongeable, dont l'extrémité gauche est fixée au point O (fig. 4.6).

Prenons le point Q près de P de façon que $PQ = \Delta x$. Après la déformation P passe en P' et Q en Q'; u est le cisaillement. Le segment $P'Q'$ est égal à $\Delta x + \Delta u$. Déterminons la déformation du segment PQ:

$$\frac{|P'Q'| - |PQ|}{|PQ|} = \frac{\Delta u}{\Delta x}.$$

La déformation au point P

$$e = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}. \quad (4.9)$$

De la sorte, en un point quelconque la déformation est la *dérivée du cisaillement par rapport à la coordonnée*; c'est une *grandeur sans dimension*. L'expression (4.9) entraîne après l'intégration que dans le cas d'une déformation homogène (e est alors une constante) le déplacement dépend linéairement de la coordonnée: $u = ex$.

En passant au cas de la déformation volumique d'un solide choisissons comme axes de coordonnées les trois axes orthogonaux x, y, z à origine O (fig. 4.7). Supposons qu'après la déformation le point O garde sa place, alors que les autres points du corps changent leur position.

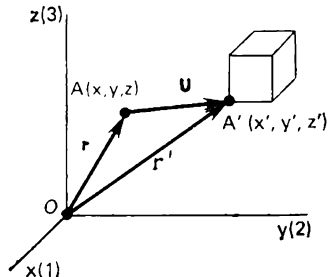


Fig. 4.7. Axes de coordonnées pour la description d'un état déformé élastique. Les chiffres entre parenthèses indiquent la direction: $x \to 1$; $y \to 2$; $z \to 3$

Déterminons la position du point A (x, y, z) avant la déformation par le rayon vecteur **r**. Après la déformation le point A (x, y, z) se déplacera en position A' (x', y', z') déterminée par le *rayon vecteur* **r'**. Appelons **AA'** = **r'** — **r** = **U** (u, v, ω) *vecteur déplacement*; u, v, ω, composantes du vecteur déplacement suivant les axes x, y, z. Il est évident que

$$x' = x + u; \quad y' = y + v; \quad z' = z + \omega.$$

Là encore, comme dans le cas unidimensionnel de la corde extensible (puisque nous ne nous intéressons pas au déplacement absolu des points en déformation, mais à leur déplacement l'un par rapport à l'autre), déterminons la déformation des segments Δx, Δy, Δz.

Dans la direction de l'axe x elle vaut $\Delta u/\Delta x$ ou $\partial u/\partial x$ à la limite avec $\Delta x \to 0$; dans la direction de l'axe y on a $\Delta v/\Delta y$ et $\partial v/\partial y$ à la limite avec $\Delta y \to 0$; dans la direction z on obtient $\Delta\omega/\Delta z$ et $\partial\omega/\Delta z$ à la limite avec $\Delta z \to 0$. Les composantes u, v, ω étant des fonctions linéaires des coordonnées, il vient

$$\begin{aligned}
\Delta u &= \frac{\partial u}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial u}{\partial y}\Delta y + \frac{\partial u}{\partial z}\Delta z = e_{11}\Delta x + e_{12}\Delta y + e_{13}\Delta z;\\
\Delta v &= \frac{\partial v}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial v}{\partial y}\Delta y + \frac{\partial v}{\partial z}\Delta z = e_{21}\Delta_x + e_{22}\Delta y + e_{23}\Delta z; \quad (4.10)\\
\Delta\omega &= \frac{\partial\omega}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial\omega}{\partial y}\Delta y + \frac{\partial\omega}{\partial z}\Delta z = e_{31}\Delta x + e_{32}\Delta y + e_{33}\Delta z.
\end{aligned}$$

Les neuf grandeurs e_{ij} forment un *tenseur d'ordre deux* ou *tenseur de la déformation.*

Pour élucider le sens physique des composantes e_{ij} considérons un cas particulier. Soit $\Delta y = \Delta z = 0$; alors

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x}\Delta x = e_{11}\Delta x; \quad \Delta v = \frac{\partial v}{\partial x}\Delta x = e_{21}\Delta x;$$

$$\Delta\omega = \frac{\partial\omega}{\partial x}\Delta x = e_{31}\Delta x. \tag{4.11}$$

On voit sans peine que $e_{11} = \Delta u/\Delta x = \partial u/\partial x$ représente l'allongement lors de l'extension du segment Δx, projeté sur l'axe x (*1*). Le sens des composantes

$$e_{22} = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{33} = \frac{\Delta\omega}{\Delta z} = \frac{\partial\omega}{\partial z} \tag{4.12}$$

est analogue. Les composantes $e_{21} = \partial v/\partial x$ et $e_{31} = \partial\omega/\partial x$ déterminent la rotation de l'élément linéaire parallèle à l'axe x: dans le premier cas, autour de l'axe z dans la direction de y (dans le sens contraire à l'horloge); dans le deuxième, autour de l'axe y dans la direction de l'axe z (dans le sens contraire à l'horloge).

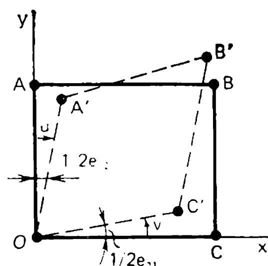


Fig. 4.8. Déformation de cisaillement globale sous l'action des contraintes tangentielles τ_{xy}

En effet, (4.11) entraîne que $\Delta v = (\partial v/\partial x)\,\Delta x = e_{21}\Delta x$; compte tenu du fait que dans la déformation le segment Δx s'allonge de Δu, on obtient $e_{21} = \Delta v/(\Delta x + \Delta u) = \operatorname{tg}\theta$, où θ est l'angle de rotation de l'élément linéaire.

Puisqu'il s'agit de petits déplacements, u et v sont petits par rapport à x; donc, Δu et Δv sont petits par rapport à Δx et $\theta \approx \Delta v/\Delta x = e_{21}$. La composante e_{12} détermine la rotation de l'élément linéaire parallèle à l'axe y autour de l'axe z dans la direction de x (dans le sens de l'horloge); e_{13}, la rotation de l'élément linéaire autour de l'axe y dans la direction de l'axe x (dans le sens de l'horloge). Les composantes e_{23} et e_{32} déterminent les rotations autour de l'axe x, dans le premier cas, dans la direction de l'axe y (dans le sens de l'horloge), dans le deuxième, dans la direction de l'axe z (dans le sens contraire à l'horloge).

Déterminons le cisaillement global qui a lieu, par exemple, dans le plan xy (fig. 4.8). Supposons que dans un corps non déformé nous avons le carré $OABC$. Sous l'action des contraintes tangentielles il se transforme en losange $OA'B'C'$, le côté OA se tournant dans le sens de l'horloge d'un angle égal à $1/2\, e_{12}$, et le côté OC, dans le sens contraire à l'horloge d'un angle $1/2\, e_{21}$. Un tel cisaillement est dit pur à la différence du cisaillement simple. La comparaison

des figures 4.5 et 4.8 montre clairement la différence entre le cisaillement pur et le cisaillement simple. Désignons par u le déplacement du point reposant sur le côté OA (le déplacement a lieu dans la direction de l'axe x), et par v, le déplacement du point disposé sur le côté OC (le déplacement a lieu dans la direction de l'axe y). Etant donné que le déplacement v dépend de la coordonnée x et lui est proportionnel, $1/2\, e_{21} = \partial v/\partial x$; de même $1/2\, e_{12} = \partial u/\partial y$. Il s'ensuit que dans le plan xy le cisaillement global

$$\frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}. \tag{4.13}$$

D'une façon analogue on peut montrer que

$$\frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial y}; \quad \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial x}. \tag{4.14}$$

En élucidant le sens des composantes de la déformation nous pouvons maintenant composer un tenseur de la déformation qui détermine l'état déformé au point donné du corps. Pour déterminer la déformation propre du corps résultant de sa rotation en tant qu'un tout, on divise ordinairement le tenseur en parties symétrique et antisymétrique. La partie antisymétrique $1/2\,(e_{12} - e_{21})$ décrit la rotation du corps en tant qu'un tout. La partie symétrique $1/2\,(e_{12} + e_{21})$ décrit la déformation propre du corps. Ainsi, le tenseur de la déformation est un tenseur symétrique d'ordre deux ; il compte neuf composantes, dont six sont indépendantes, puisque les composantes symétriques par rapport à la diagonale principale sont égales entre elles $(e_{ij} = e_{ji})$:

$$T_d = \begin{vmatrix} e_{11} & 1/2\,(e_{12}+e_{21}) & 1/2\,(e_{13}+e_{31}) \\ 1/2\,(e_{21}+e_{12}) & e_{22} & 1/2\,(e_{23}+e_{32}) \\ 1/2\,(e_{31}+e_{13}) & 1/2\,(e_{32}+e_{23}) & e_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}. \tag{4.15}$$

Les composantes diagonales ε_{ii} décrivent les allongements ou les compressions, les autres ε_{ij} sont les composantes de la déformation de cisaillement. L'angle de cisaillement ou le cisaillement total dans un plan est égal à la composante non diagonale correspondante du tenseur de la déformation ε_{ij}.

4.2. Elasticité. Loi de Hooke des solides isotropes

Les propriétés mécaniques des solides sont le mieux décrites par les *courbes de déformation*. Ces courbes traduisent la relation entre les contraintes mécaniques σ apparues dans un solide sous l'action

d'une force extérieure appliquée, et les déformations ε. Elles permettent d'établir un système de caractéristiques de la résistance (charge de rupture, limites d'écoulement, limites d'élasticité, allongements ou rétrécissements relatifs, etc.). Notons que les courbes de déformation ne dépendent pas des dimensions géométriques de l'éprouvette du fait que σ et ε sont des grandeurs spécifiques.

La figure 4.9 représente une courbe de déformation typique pour la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique. Naturellement, il est le plus facile de commencer l'étude des propriétés mécaniques des solides, y compris de ses propriétés élastiques, par l'analyse de la courbe de déformation. D'après la figure 4.9 la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ met en évidence quelques particularités caractéristiques. Ainsi, sous de faibles efforts on observe une relation linéaire entre la déformation et l'effort (tronçon OA). Une autre particularité du tronçon OA est que la forme et les dimensions de l'éprouvette se rétablissent après la suppression de la charge, i.e. la déformation est réversible. Sur le tronçon OA la déformation ne reste réversible que si la charge est appliquée et supprimée relativement vite. Si elle dure longtemps on observe le **phénomène de fluage** provoquant une déformation irréversible. Le tronçon rectiligne OA s'appelle domaine de la **déformation élastique** (pour les solides $\varepsilon \ll 1$ %).

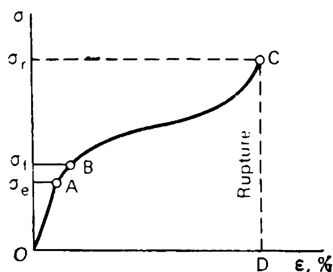


Fig. 4.9. Diagramme de déformation

Au-delà du domaine élastique lors du passage par le point A (la contrainte qui correspond à ce point s'appelle *limite d'élasticité* $\sigma_{él}$), la courbe passe dans le **domaine dit *plastique***. La grandeur $\sigma_{él}$ correspond à la *limite d'écoulement*, contrainte minimale à laquelle la déformation continue à croître sans que la charge augmente. Le point c de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ correspond à la charge de rupture σ_r. En l'atteignant, l'éprouvette se rompt. Cette grandeur définit la résistance par laquelle on entend le rapport de la contrainte minimale provoquant la rupture à l'aire de la section de l'éprouvette.

R. Hooke (1678) a été le premier à étudier expérimentalement les lois principales du comportement des solides dans le domaine élastique. Il a établi qu'en traction d'un *corps isotrope* (pour un corps isotrope toutes les directions arbitraires sont équivalentes), lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la ***déformation est proportionnelle à l'effort appliqué*** (**loi de Hooke**) :

$$\varepsilon = S\sigma. \tag{4.16}$$

Ici $\varepsilon = \Delta l/l$ est la déformation longitudinale à la traction ; l, la longueur initiale de l'éprouvette mise à l'essai ; Δl, l'accroissement

de la longueur sous la déformation; S, la *constante de flexibilité élastique* ou tout simplement *flexibilité*.

La loi de Hooke peut s'écrire

$$\sigma = C\varepsilon, \tag{4.17}$$

où $C = 1/S$ est la ***constante de la rigidité élastique*** ou tout simplement *rigidité*. On voit que plus la déformabilité est faible, plus le cristal est rigide. Dans la littérature, surtout dans la littérature technique, C s'appelle souvent ***module d'Young*** noté E, alors

$$\sigma = E\varepsilon. \tag{4.18}$$

Pour une déformation de cisaillement sous l'action des contraintes tangentielles τ, la loi de Hooke a une forme aussi simple que dans le cas de la traction:

$$\tau = F/S = G\Delta l/h = G \operatorname{tg} \alpha, \tag{4.19}$$

où G est le *module de cisaillement* ou *module d'élasticité en cisaillement*; $\operatorname{tg} \alpha$, la tangente de l'angle de cisaillement (voir figure 4.5); S, l'aire de la section de l'éprouvette dans le plan de cisaillement; F, la force de cisaillement.

Pour le cas d'une compression ou d'une traction omnidirectionnelle, par exemple dans la compression hydrostatique, la loi de Hooke est de la forme:

$$P = \varkappa \frac{\Delta V}{V} = \varkappa\Omega, \tag{4.20}$$

où P est la pression hydrostatique; $\varkappa$, le *coefficient de compression omnidirectionnelle* ou *module de la déformation de volume*; Ω, la *déformation de volume*.

La loi de Hooke écrite sous la forme des formules (4.16)-(4.19) détermine la liaison de l'effort et de la déformation dans la même direction, i.e. dans la direction de la force extérieure appliquée. Cette écriture s'appelle **loi de Hooke élémentaire.** Pourtant, la déformation peut également apparaître dans d'autres directions que celle de la force appliquée. La loi de Hooke n'est alors déjà plus suffisante et il faut recourir à la **loi de Hooke généralisée.** En effet, dans la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique on observe non seulement son allongement, mais encore la compression de l'éprouvette dans des directions transversales, i.e. une déformation triaxiale. **En traction ou compression élastiques la déformation transversale est caractérisée par le *coefficient de Poisson* ν égal au rapport de la variation des dimensions dans le sens transversal à leur variation dans le sens longitudinal.** Pour la plupart des solides, les

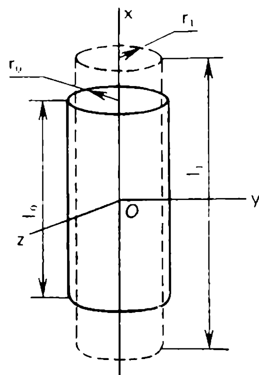


Fig. 4.10. Variation des dimensions sous la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique

valeurs de ν reposent entre 0,25 et 0,35. La figure 4.10 entraîne que

$$\nu = \frac{(r_1 - r_0)/r_0}{(l_1 - l_0)/l_0} = -\frac{dr/r_0}{dl/l_0}; \quad \varepsilon_y = \varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x.$$

La loi de Hooke généralisée établit une *relation linéaire* non seulement *entre une seule contrainte et la déformation correspondante*, mais encore *entre les composantes du tenseur des contraintes* (σ_{11}, σ_{22}, σ_{33}, σ_{12}, σ_{23}, σ_{31}) *et chaque composante du tenseur d'une déformation* (ε_{11}, ε_{22}, ε_{33}, ε_{12}, ε_{23}, ε_{31}).

Pour un corps isotrope la loi généralisée de Hooke s'écrit dans le cas des allongements:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_x = \frac{1}{E}[\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)];$$

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_y = \frac{1}{E}[\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E}[\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]; \qquad (4.21)$$

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_z = \frac{1}{E}[\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})] = \frac{1}{E}[\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)];$$

dans celui des cisaillements:

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{xy} = \frac{\sigma_{12}}{G} = \frac{\tau_{xy}}{G}; \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_{yz} = \frac{\sigma_{23}}{G} = \frac{\tau_{yz}}{G};$$

$$\varepsilon_{31} = \varepsilon_{zx} = \frac{\sigma_{31}}{G} = \frac{\tau_{zx}}{G}. \qquad (4.22)$$

On peut montrer que les constantes d'élasticité E, G et ν sont associées entre elles par l'expression:

$$G = E/[2(1 + \nu)]. \qquad (4.23)$$

Ainsi, en connaissant deux constantes on peut toujours calculer la troisième.

4.3. Loi de Hooke pour les solides anisotropes

Les solides monocristallins sont des corps anisotropes. Dans le cas général, pour les monocristaux les directions arbitraires ne sont pas équivalentes selon leurs propriétés.

Nous avons déjà vu qu'une contrainte homogène et une déformation homogène infiniment petite sont décrites par les tenseurs d'ordre deux, dont chacun est déterminé par neuf composantes de déformation ε_{ij} et neuf composantes de contrainte σ_{ij}. *Si la déformation est infiniment petite et homogène chaque composante du tenseur de déformation est liée linéairement à toutes les composantes du tenseur des contraintes, et inversement, chaque composante du tenseur des contraintes est liée linéairement à toutes les composantes du tenseur de déformations.* C'est ce qu'il y a au fond de la loi de Hooke des solides anisotropes. Pour les monocristaux la loi de Hooke mathématique s'écrit soit sous la forme

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}, \qquad (4.24)$$

soit sous la forme

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \tag{4.25}$$

où S_{ijkl} et C_{ijkl} sont les constantes de flexibilité et de rigidité du cristal respectivement. On comprend sans peine qu'il y a 81 composantes S_{ijkl} et 81 composantes C_{ijkl}.

La théorie de l'élasticité enseigne que si deux tenseurs d'ordre deux sont liés par une relation de la forme (4.24), (4.25), les grandeurs C_{ijkl} (S_{ijkl}) forment un tenseur d'ordre quatre. Le tenseur composé de coefficients C_{ijkl} s'appelle *tenseur de rigidité élastique* ou simplement *tenseur d'élasticité*, et celui composé de coefficients S_{ijkl}, *tenseur de flexibilité élastique*.

Les tenseurs de déformation et de contrainte étant des tenseurs symétriques d'ordre deux ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$; $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$), au lieu de 81 composantes indépendantes S_{ijkl} et C_{ijkl} on a seulement 36, puisque

$$\begin{aligned} S_{ijkl} &= S_{jikl}; \quad C_{ijkl} = C_{jikl};\\ S_{ijkl} &= S_{ijlk}; \quad C_{ijkl} = C_{ijlk}. \end{aligned} \tag{4.26}$$

Les tenseurs des modules élastiques des cristaux, dont chacun compte 36 composantes, sont à leur tour symétriques, i.e. les composantes S_{ijkl} et C_{ijkl} sont symétriques également par rapport aux permutations des couples des indices:

$$S_{ijkl} = S_{lkij}; \quad C_{ijkl} = C_{lkij}. \tag{4.27}$$

La présence de ces égalités fait que dans le cas général le nombre de composantes indépendantes des tenseurs se réduit de 36 à 21, autant de constantes compte un solide sans aucune symétrie.

Pour résoudre de nombreux problèmes concrets relatifs aux composantes des tenseurs des modules d'élasticité, de déformation et de contrainte, il est utile d'employer une écriture matricielle puisqu'elle réduit le nombre d'indices des composantes.

En écriture matricielle la double combinaison $ij = m$ (ij = 1, 2, 3) et $kl = n$ (kl = 1, 2, 3) est remplacée par un seul indice de 1 à 6 d'après le schéma suivant: $11 \to 1$; $22 \to 2$; $33 \to 3$; $23, 32 \to 4$; $31, 13 \to 5$; $12, 21 \to 6$. Cette écriture met les composantes de contrainte et de déformation sous la forme

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13}\\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23}\\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5\\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4\\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{vmatrix}. \tag{4.28}$$

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5\\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4\\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}. \tag{4.29}$$

Les composantes de rigidité C_{ijkl} se transforment alors d'après le schéma ci-dessus, les composantes de flexibilité se transformant de la façon suivante:

$$S_{ijkl} = {}^1/_2\,(1 + \delta_{ij})\,{}^1/_2\,(1 + \delta_{kl})\,S_{mn}, \tag{4.30}$$

où δ_{ij}, δ_{kl} est le symbole delta; $\delta_{ij} = 1$, si $i = j$; $\delta_{ij} = 0$, si $i \neq j$, i.e. $S_{1111} = S_{11}$, mais $S_{1123} = {}^1/_2\,S_{14}$ et $S_{2323} = {}^1/_4\,S_{44}$.

Dans une notation matricielle la loi de Hooke s'écrit:

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j \quad (i,\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ 6), \tag{4.31}$$

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (i,\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ 6). \tag{4.32}$$

Ici m est remplacé par i et n par j.

Les coefficients de rigidité élastique C_{ij} et de flexibilité élastique S_{ij} peuvent être mis sous la forme de tableaux:

$$C_{ij} = \left|\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{matrix}\right|;$$

$$S_{ij} = \left|\begin{matrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{matrix}\right|. \tag{4.33}$$

En écriture matricielle l'expression (4.27) est de la forme $C_{ij} = C_{ji}$. Le nombre total de constantes élastiques se réduit suivant la symétrie du cristal. Ainsi, si le cristal possède une symétrie triclinique, le nombre total de constantes élastiques est égal à 21, et pour les cristaux à symétrie cubique il est égal à 3. La propriété principale d'un cristal cubique consiste en ce que les directions $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ sont réciproquement perpendiculaires et totalement équivalentes. Ceci conduit aux relations suivantes:

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}; \quad C_{12} = C_{23} = C_{31}; \quad C_{44} = C_{55} = C_{66}.$$

Les autres composantes C_{ij} sont nulles. De cette façon, pour un cristal cubique il n'y a que trois composantes indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44}, et l'ensemble des constantes de rigidité élastique se ramène

à la matrice:

$$C_{ij}=\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}. \quad (4.34)$$

Suivant la symétrie d'un cristal, entre les constantes de flexibilité et de rigidité il existe une relation de forme définie. Ainsi, pour toutes les classes du système cubique

$$C_{11}=\frac{S_{11}+S_{12}}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})};$$

$$C_{12}=\frac{-S_{12}}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})}; \quad C_{44}=\frac{1}{S_{44}}. \quad (4.35)$$

Si pour les cristaux on observe les conditions:

1) toutes les forces d'interaction entre les particules constitutives d'un cristal sont centrales (comme nous l'avons vu, pour les cristaux covalents cette condition n'est pas remplie) ;

2) les particules possèdent la symétrie sphérique et se disposent aux centres de symétrie de la structure;

3) à l'état initial il n'existe pas dans un cristal de contraintes quelles qu'elles soient,

alors on obtient six relations supplémentaires entre les coefficients d'élasticité établis pour la première fois par Cauchy:

$$C_{23}=C_{44}; \quad C_{56}=C_{14}; \quad C_{64}=C_{25}; \quad C_{31}=C_{55}; \quad C_{12}=C_{66};$$
$$C_{45}=C_{36}. \quad (4.36)$$

Dans le cas des cristaux à symétrie cubique les *relations de Cauchy* se ramènent à l'égalité $C_{12}=C_{44}$.

Pour les métaux, les relations de Cauchy sont mal observées. Probablement, dans les métaux les forces d'interaction ne possèdent pas de symétrie sphérique. Pour de nombreux cristaux ioniques les relations de Cauchy sont remplies et d'autant mieux, que la part de la liaison covalente ou métallique est plus petite.

4.4. Propriétés plastiques des solides cristallins

En étudiant le diagramme de traction (voir fig. 4.9) nous avons attiré l'attention sur le fait que lorsqu'une charge est appliquée à un cristal on observe d'abord un petit domaine de déformations élastiques ($\varepsilon \ll 1$ %) qui vérifie la loi de Hooke. Il convient de

noter que le domaine de déformations élastiques diminue avec l'élévation de la température et devient négligeable au voisinage de la température de fusion. Dans le domaine élastique chaque atome de cristal se déplace un peu dans le sens de l'application de la charge à partir de sa position d'équilibre dans le réseau. En général, la théorie ne permet pas de prédire la valeur de la limite d'élasticité. Pourtant, la relation linéaire entre la force et la déformation élastique peut être expliquée par le fait que dans le cas de faibles déplacements, la courbe de l'énergie potentielle de l'interaction des atomes (fig. 4.11) se prête à l'approximation par la parabole $U = \beta x^2$. On en tire que la force

$$F = -\frac{dU}{dx} = -2\beta x. \tag{4.37}$$

Si les valeurs de la contrainte appliquée sont supérieures à la contrainte de la limite d'élasticité (point A de la figure 4.9), la courbe passe dans le domaine BC, où la loi de Hooke n'est plus vérifiée. Si maintenant on supprime la charge, la forme initiale de l'éprouvette ou sa longueur ne se rétablissent déjà plus. Il en résulte une déformation résiduelle qui aux basses températures ne dépend pas de la durée de la charge appliquée. La déformation qui ne dépend pas du temps et qui se conserve après la suppression de la charge est dite *plastique*.

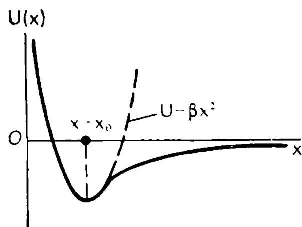


Fig. 4.11. Relation entre l'énergie potentielle et la distance entre les atomes en interaction

De la sorte, la limite d'écoulement est la contrainte qui déclenche la déformation résiduelle. Pratiquement, les limites d'écoulement et d'élasticité coïncident, bien que, ordinairement, le passage brusque du comportement élastique au comportement plastique n'est pas observé.

Ainsi, la contrainte de traction poussée jusqu'à une certaine valeur amorce une déformation plastique. Toutefois, les cristaux ne sont pas tous à manifester une déformation plastique. Ainsi, sous des températures suffisamment basses les matériaux fragiles tels que le quartz, l'antimoine, l'arsenic, le corindon, à liaisons orientées dans l'espace, et certains métaux subissent la rupture, après une faible déformation plastique ou en son absence, en deux parties le long du plan atomique, plan de la cassure, i.e. subissent une *rupture fragile*. Certains cristaux, surtout la plupart des métaux purs, sont très plastiques et peuvent être soumis à une déformation sensible sans rupture.

Depuis le début la déformation plastique d'un cristal subit la *translation* et le *maclage*, deux types de déformation principaux.

Indépendamment de son type la déformation plastique impose la présence des contraintes tangentielles (de cisaillement).

Le *maclage* est observé dans plusieurs cristaux, surtout *à réseaux hexagonaux à empilement compact* ou *cubiques centrés*. Ce phénomène présente un basculement par bloc de certains domaines d'un cristal en position qui correspond à la réflexion dans le plan miroir des domaines non déplacés. Un tel déplacement symétrique se produit relativement à un plan cristallographique orienté d'une façon favorable par rapport à la contrainte appliquée τ, appelé *plan de maclage*

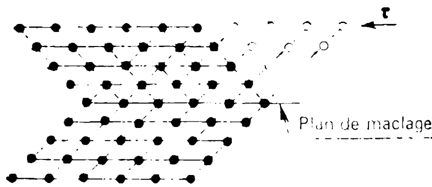


Fig. 4.12. Déformation plastique par maclage

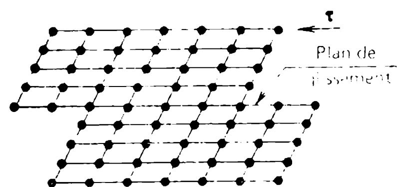


Fig. 4.13. Déformation plastique par glissement

(fig. 4.12), qui ne constituait pas obligatoirement un plan de symétrie avant la déformation. Le déplacement porte sur toute la partie perturbée du cristal. Comme le montre la figure 4.12, lors du maclage, dans le domaine de cisaillement la plupart des atomes se déplace d'une distance inférieure aux distances interatomiques, dans chaque couche atomique les atomes se déplaçant de la même distance par rapport aux atomes de la couche sous-jacente.

La déformation plastique par glissement (fig. 4.13) est le déplacement d'une partie du cristal dans une direction donnée (appelée *direction de glissement*) par rapport à une autre, le long d'un plan cristallographique déterminé (*plan de glissement*). Le paraplan et la direction de glissement forment un *système de glissement*. Chaque réseau cristallin peut avoir plusieurs systèmes de glissement. Le glissement d'un plan atomique par rapport à un autre se réalise de façon que les couches atomiques ne se séparent pas l'une de l'autre (dans le cas contraire, tout simplement le cristal se désagrège), i.e. que dans le plan de glissement les atomes se déplacent d'un nombre entier de translations ; il en résulte la continuité du réseau cristallin, donc, la structure atomique reste invariable.

De nombreuses expériences indiquent que le processus de glissement est anisotrope, notamment les couches atomiques d'un cristal se déplacent non pas dans la direction de la force appliquée, mais suivant les plans cristallographiques et les directions déterminées par la géométrie de la structure. En règle générale, les *plans de glissement présentent l'empilement le plus compact des atomes.* Comme on le sait, de tels plans possèdent de faibles indices de Miller (*hkl*). Le

fait du glissement suivant les plans à empilement compact est lié à ce que pour plusieurs réseaux (surtout ceux des métaux) la distance entre deux plans atomiques à empilement compact voisins est plus grande que celle entre d'autres plans atomiques. La force d'interaction des atomes de deux plans connexes diminue avec l'augmentation de la distance entre eux et, par suite, demande un effort de cisaillement plus faible pour provoquer le glissement de l'un de ces plans par rapport à l'autre. Ainsi, pour un réseau cubique à faces

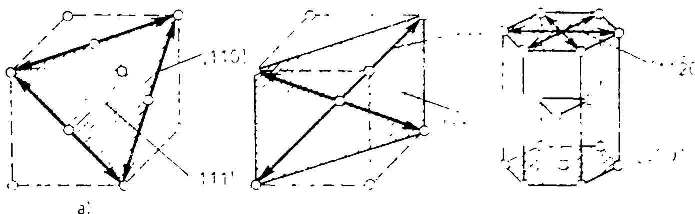


Fig. 4.14. Plans et directions de glissement dans les réseaux des métaux : *a*, réseau à faces centrées ; *b*, réseau centré ; *c*, réseau hexagonal à empilement compact

centrées la distance réticulaire minimale des plans à empilement compact {111} est $d_{111} = a\sqrt{3}/3$, où a est le paramètre du réseau, et $d_{110} = a\sqrt{2}/4$ pour des plans à empilement moins compact {110}, i.e. que la distance réticulaire des plans {111} est d'environ 1,6 fois plus grande que celle des plans réticulaires {110}.

Les directions de glissement dans un cristal sont également celles de l'*empilement le plus compact des atomes*, i.e. ils se disposent dans le plan de glissement à empilement compact, puisque c'est dans ces directions et dans celles qui leur sont perpendiculaires que lors du glissement, les translations élémentaires sont les plus faibles, et par suite, le glissement a lieu sous des contraintes plus faibles.

La figure 4.14 représente les réseaux typiques des cristaux métalliques, les plans principaux (hachurés) et les directions (flèches) du glissement éventuel.

Comme le montre la figure 4.14, *a*, dans un réseau cubique à faces centrées le glissement se propage suivant le plan {111} dans les directions ⟨110⟩. Puisque dans un réseau à faces centrées il existe quatre plans de type (111), et chacun de ces plans comporte trois directions de glissement, il existe en tout 12 systèmes de glissement principaux. Le grand nombre de systèmes de glissement éventuel, compte tenu de la non-directivité des forces de liaison, explique la plasticité notable des métaux à réseau cubique à faces centrées, tels que Al, Cu, Ni, Ag, etc.

Dans les cristaux à réseau cubique centré (fig. 4.14, *b*) les plans de glissement éventuel principaux sont les plans {110} et les directions ⟨111⟩. On comprend aisément que le nombre total de systèmes

de glissement principaux est égal à 12 ; ce sont les six plans (110) et dans chaque plan deux directions de glissement [111].

Dans les cristaux hexagonaux (fig. 4.14, c) les plans de glissement sont ceux de base {0001}, et les directions du glissement favorable, la direction ⟨11$\bar{2}$0⟩, i.e. qu'il y a un plan de glissement (0001) et trois directions de glissement du type [11$\bar{2}$0], en tout trois systèmes de glissement principaux.

Il est évident que la sollicitation d'une éprouvette monocristalline à plusieurs systèmes de glissement éventuel déclenche la déformation plastique dans le système d'orientation le plus favorable par rapport à la direction des contraintes appliquées.

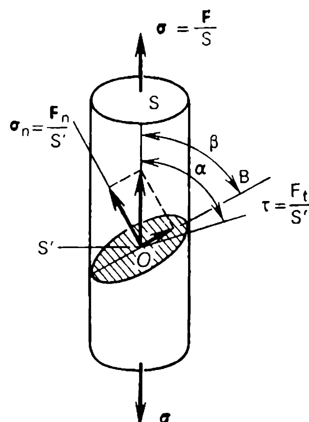


Fig. 415. Déduction de la formule de τ

Si l'on connaît l'orientation du cristal par rapport à la direction des contraintes appliquées, on peut calculer la composante tangentielle (de cisaillement) des contraintes qui amorce la déformation plastique de chacun des systèmes de glissement possibles pour le cristal donné. Pour déduire la formule de calcul considérons un monocristal sous la forme d'un cylindre à aire de section droite S, auquel est appliqué le long de l'axe l'effort de traction **F** (fig. 4.15). Supposons qu'en traction le glissement a lieu dans le plan hachuré sur la figure 4.15 et dans la direction OB. L'aire de la section hachurée $S' = S \sin \alpha$, où α est l'angle entre le plan de glissement et l'axe du cylindre. Décomposons la force de traction en composantes normale (F_n) et tangentielle (F_t) et calculons la contrainte tangentielle $\tau = F_t/S'$.

Pour simplifier admettons que la composante tangentielle coïncide avec la direction du glissement éventuel OB. L'angle entre l'axe du cylindre et la direction OB est noté β. Il est clair que la contrainte de cisaillement ramenée à la direction donnée du glissement

$$\tau = (F/S) \sin \alpha \cos \beta = \sigma \sin \alpha \cos \beta, \qquad (4.38)$$

où σ est la contrainte de traction.

La formule (4.38) montre que la contrainte de cisaillement est maximale lorsque le plan et la direction de glissement font avec l'axe du cylindre les angles de 45°, i.e. $\alpha = \beta = 45°$. Dans ce cas $\tau_{max} = 0{,}5\alpha$.

Il est établi que les ***contraintes normales n'interviennent presque pas dans l'écoulement plastique des cristaux***. De cette façon la ***déformation plastique se produit sous l'effet des contraintes tangentielles.*** Par ailleurs, on a démontré expérimentalement que la contrainte

relative à la limite d'écoulement change très fort en fonction de l'orientation du cristal ; pourtant, si cette contrainte est réduite d'après (4.38), pour le matériau donné la contrainte de cisaillement résultante devient constante (ses valeurs typiques varient ordinairement de 10^{-5} à 10^{-4} G). Autrement dit, la déformation plastique s'amorce lorsque la *contrainte de cisaillement* τ *dépasse une certaine valeur critique* caractéristique du matériau donné et du système de glissement donné. Cette **permanence de la contrainte de cisaillement critique** a été établie par E. Schmid et V. Boas sur la base des données expérimentales. En vertu de cette loi, si une éprouvette subit l'action d'une charge croissante progressive, le glissement est petit tant que les contraintes de cisaillement ne dépassent une valeur limite définie qui à la température ordinaire, pour Cu, par exemple (plans de glissement $\{111\}$, directions de glissement $\langle 110 \rangle$), est égale à $0,49 \times 10^6$ Pa, et pour Al (systèmes de glissement $\{111\}$, $\langle 110 \rangle$) et Zn (systèmes de glissement $\{0001\}$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$) sont respectivement $0,78 \times 10^6$ et $0,18 \cdot 10^6$ Pa.

Etant donné qu'au cours de la déformation, les couches par lesquelles se propage le glissement changent d'orientation, le plan de glissement tourne de sa position qui correspond à la contrainte de cisaillement critique maximale, la déformation ultérieure fait intervenir d'autres systèmes de glissement déjà plus favorables dans cette situation.

Notons que les contraintes de cisaillement critiques indispensables pour déclencher la déformation plastique par glissement sont ordinairement plus petites que celles de la déformation par maclage, ce qui rend la déformation plastique par maclage bien plus rare. Par exemple, pour Zn, la contrainte critique provoquant le glissement est égale à $0,18 \cdot 10^6$ Pa, et le maclage, à $29 \cdot 10^6$ Pa. Dans certains matériaux la déformation peut suivre les deux voies, le glissement et le maclage. Ceci est dû au fait que le maclage produit de nouvelles orientations qui facilitent le glissement.

La déformation plastique est inhomogène à l'extrême à la différence de la déformation élastique. Ceci se manifeste par l'apparition à la surface du cristal des lignes de translation parallèles qui présentent les intersections des plans de glissement avec la surface du cristal (fig. 4.16). Les parties du cristal qui reposent entre les lignes de translation ne sont presque pas déformées.

Si une déformation plastique se produit par glissement d'un plan atomique à empilement compact à un autre plan, alors, même si l'énergie nécessaire pour déplacer un atome d'une position en une autre est très faible, la présence dans le plan de glissement d'environ 10^{20} atomes/m^2 impose un effort notable à la réalisation de la translation.

Les calculs théoriques de la contrainte de cisaillement nécessaire pour déplacer l'une par rapport à l'autre deux parties d'un cristal

parfait, sous l'hypothèse que la relation entre la force de cisaillement et le déplacement est d'une forme sinusoïdale, ont été décrits au Ch. 3. Il s'est avéré que

$$\tau_t = \frac{b}{a}\frac{G}{2\pi}, \tag{4.39}$$

où b est la période de la force de cisaillement; a, la distance entre les rangées atomiques; G, le module de cisaillement. Des calculs plus précis ont donné l'expression:

$$\tau_t = G/30. \tag{4.40}$$

Comme nous l'avons déjà dit, les valeurs expérimentales des contraintes de cisaillement critiques sont de nombreux ordres plus basses que les valeurs théoriques et varient de 10^{-5} à 10^{-4} G. Ainsi,



Fig. 4.16. Cristal de cadmium étendu à 523 K

pour Cu la valeur observée de la contrainte de cisaillement est de $0{,}49 \cdot 10^6$ Pa, alors que sa valeur théorique $G/30 = 75{,}2 \cdot 10^9/30 = 2{,}5 \cdot 10^9$ Pa.

La divergence notable entre les valeurs théoriques et expérimentales des contraintes de cisaillement critiques est due à ce que les cristaux réels comportent toujours des dislocations qui se déplacent facilement, et leur mouvement conditionne le glissement sous des charges appliquées très faibles. La présence des dislocations provoque le cisaillement qui ne s'amorce pas simultanément suivant tout le plan, mais seulement en un site quelconque, pour se propager ensuite sous l'action des contraintes tangentielles suivant tout le plan de glissement; dans le sens du glissement désigné par le vecteur de Burgers **b**, se déplace également la dislocation elle-même. La figure 4.17 schématise l'évolution d'un cisaillement unité (à une distance interatomique) de la partie supérieure du cristal par rapport à la partie inférieure en présence dans le plan de glissement d'une dislocation-coin.

La figure 4.17 montre que pour le mouvement d'une dislocation il faut appliquer des efforts relativement petits, puisque pour le mouvement d'une dislocation d'une distance interatomique du point A au point A′, la translation nécessaire des atomes à partir des positions désignées par des ronds noirs en positions désignées par des ronds clairs est négligeable. A la différence d'une déformation

qui provoque un glissement dans un cristal parfait, lorsque toutes les translations doivent être simultanées, la déformation en présence d'une dislocation est réalisée par un grand nombre de translations successives des atomes. De cette façon les faibles valeurs des contraintes de cisaillement critiques au début d'une déformation plastique, même avec un nombre relativement peu grand de dislocations, s'expliquent facilement par leur mouvement sous charge.

Nous avons vu sur l'exemple d'un cisaillement unitaire qu'à la suite d'un mouvement dans le plan de glissement une dislocation

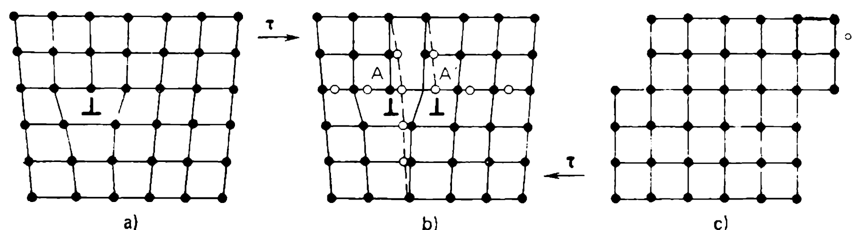


Fig. 4.17. Mouvement d'une dislocation-coin qui conduit à la formation d'un palier de cisaillement unité:

a, état initial du cristal ; b, dislocation déplacée d'une distance interatomique ; c, dislocation ayant atteint la surface du cristal en réalisant un cisaillement unité

sort du cristal. Or, l'expérience montre que sous de fortes contraintes les cristaux subissent des déformations importantes. Pour expliquer ce fait il faut supposer que dans un cristal existent des sources qui génèrent des dislocations sous des contraintes inférieures à 10^{-4} G. Comme nous l'avons vu au paragraphe relatif aux dislocations, ce sont, par exemple, des sources de Frank et Read, dont l'action commence sous des contraintes de cisaillement Gb/l, où l est la longueur de la source ; b, le module du vecteur de Burgers. Dans des cristaux réels, les sources de Frank et Read ne sont qu'un des mécanismes possibles de multiplication des dislocations. La naissance des dislocations nouvelles au cours de la déformation plastique et leur mouvement produisent un cisaillement macroscopique le long du plan de glissement.

Comme le montre la figure 4.9, pour que dans le domaine plastique la déformation du cristal progresse il faut que la contrainte continue à croître, puisqu'une déformation irréversible produit le durcissement (l'écrouissage) qui se poursuit jusqu'à la rupture (la courbe ne cesse de monter). Le durcissement observé est associé à la mobilité réduite des dislocations.

La mobilité des dislocations peut être due à plusieurs facteurs. L'un des facteurs importants intervenant dans la consolidation est l'interaction élastique entre les dislocations, suggérée par la croissance rapide du durcissement à mesure que la densité des disloca-

tions augmente. Ainsi, la densité des dislocations avec la croissance de la déformation varie de 10^{10} ou 10^{12} m^{-2} dans les métaux non déformés à 10^{15} ou 10^{16} m^{-2} dans les métaux fortement durcis par la déformation.

La mobilité des dislocations est réduite par la courbure des plans de glissement lors de la déformation près de l'empilement des dislocations-coin, l'intersection des dislocations non parallèles conduisant à la formation des gradins.

Un autre facteur qui rend difficile le mouvement des dislocations est l'alliage des solides aux impuretés. On sait qu'une faible addition des atomes d'impureté améliore la qualité des alliages techniques. Ainsi, les additions de vanadium, de zirconium, de cérium améliorent la structure et les propriétés des aciers, le rhénium élimine la fragilité du tungstène et du molybdène. On dit que ce sont des additions utiles, mais il existe également des impuretés nocives qui parfois, même en quantités infimes, rendent inutilisables les produits métalliques, par exemple. L'épuration du cuivre du bismuth et du titane de l'hydrogène ont permis d'éliminer la fragilité de ces métaux. L'étain, le zinc, le tantale, le tungstène, le molybdène, le zirconium purifiés des impuretés de 10^{-3} ou 10^{-5} % de leur teneur globale deviennent parfaitement plastiques, bien qu'avant la purification ils fussent fragiles. On peut alors les forger sous un froid profond, les laminer en feuilles minces à la température ordinaire.

Les impuretés comme des défauts peuvent former des essaims dans un solide. Si les dimensions de ces derniers sont supérieures à quelques distances interatomiques, ils constituent des centres de blocage des dislocations, qui rendent difficile leur mouvement en l'absence des contraintes notables.

Aux températures élevées, lorsque les processus de diffusion deviennent importants, les facteurs qui influent sur la mobilité des dislocations deviennent peu efficaces. Ainsi, le recuit et la propagation des dislocations diminuent la densité de celles-ci, et par suite, rendent le matériau désordonné. Pour concevoir de nouveaux matériaux susceptibles de travailler aux températures élevées, il faut donc, par exemple, introduire des éléments d'alliage spéciaux pour réduire sensiblement la vitesse des processus de diffusion.

Résumons : *sous de fortes charges la réaction des solides dépend notablement de la présence des défauts* (des dislocations, des dimensions des cristallites, des blocs de mosaïque, etc.) ; *la rupture s'amorce aux points les plus faibles.*

D'après le *Tableau 4.1* les cristaux parfaits sont de nombreuses fois plus résistants que les cristaux réels.

La différence entre les résistances théorique et pratique provient du fait que dans un cristal hypothétique les atomes sont répartis dans un ordre parfait. La destruction d'un tel cristal ne peut survenir que si tous les atomes d'un plan se détachent de leurs voisins.

Tableau 4.1

Caractéristiques mécaniques des cristaux parfaits et réels

Cristal	Charge de rupture, Pa	Déformation élastique, %	Déformation plastique, %
Cristal parfait	$(1,5\text{-}2)\cdot 10^{10}$	1-5	0
Cristaux réels (métaux)	$(0,1\text{-}1)\cdot 10^{7}$	10^{-2}	Des dizaines aux centaines
Cristaux filiformes (trichites ou whiskers)	$(0,5\text{-}1,4)\cdot 10^{10}$	0,5-2	1-1,5

Nous avons vu qu'à cet effet il faut appliquer un effort d'au moins $G/30$ Pa. Or, de tels cristaux n'existent pas dans la nature. Dans les réseaux des cristaux réels l'ordre de la disposition des atomes est toujours perturbé. En particulier, parmi les perturbations il y a les dislocations qui peuvent se déplacer d'un plan à un autre en affaiblissant ainsi le réseau cristallin. Les défauts sont utiles lorsqu'ils sont nombreux. S'il y a beaucoup de dislocations elles commencent à empêcher l'une l'autre de se déplacer. Il se forme alors à partir des « forêts » de désordre une structure d'ordre défini.

L'influence des dislocations sur la résistance des cristaux à la déformation se manifeste de deux façons: lorsque leur densité est faible elles affaiblissent le cristal, et lorsqu'elle est grande, les dislocations le durcissent, puisque dans ce cas leur déplacement est rendu plus difficile.

Notons que les propriétés élastiques et plastiques des solides sont influencées par l'allure des forces de liaison. A **la température ordinaire les cristaux covalents (diamant, silicium, germanium) sont rigides et fragiles,** le caractère orienté des liaisons empêchant le mouvement de cisaillement, ainsi que la translation d'un atome à la suite des autres atomes, comme c'est le cas du mouvement des dislocations dans un réseau. La rupture s'amorce avant que les dislocations deviennent susceptibles d'assurer des cisaillements assez grands, puisque leur mouvement est rendu difficile par rapport à leur mouvement dans les métaux. Si les cristaux ioniques sont parfaitement purs, ils sont beaucoup plus plastiques (les cristaux ordinaires peuvent être rendus fragiles par la présence des impuretés). Les forces électrostatiques sont non orientées : aussi les ions peuvent-ils se déplacer d'un point à un autre dans la mesure où leurs dimensions ne les empêchent de le faire. Nous avons dit plus haut que les métaux sont les matériaux les plus plastiques, ils rendent possible un mouvement libre des dislocations.

Toutes les méthodes de durcissement existantes (écrouissage en laminage, alliage, traitement thermique, etc.) sont liées à la den-

sité élevée des dislocations et rendent possible l'amélioration de la résistance jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{-3} G. L'obtention des cristaux sans défauts est plus prometteuse; ils doivent posséder une résistance proche de la valeur théorique. De tels cristaux filiformes dénommés trichites ou whiskers sont, de nos jours, produits artificiellement sous de grandes sursaturations à partir du fer, du germanium, de l'or, de l'étain, du cadmium, du nickel, du cuivre, etc. Le diamètre des whiskers est de l'ordre de 100 nm. Leur croissance préférentielle en spirale dans une direction est due à une seule et unique dislocation-vis. La présence d'une seule dislocation de ce type ne réduit pas la résistance du fait que lors de la traction du cristal il ne subit pas la contrainte de cisaillement. Les whiskers manifestent une résistance formidable. Le cuivre tient à une charge de $5{,}9 \cdot 10^9$ Pa au lieu de $1{,}8 \cdot 10^8$ Pa habituels, et le fer, de $1{,}4 \cdot 10^{10}$ Pa au lieu de $2{,}5 \cdot 10^8$ Pa. La déformation élastique peut atteindre plusieurs pour cent, alors que pour les cristaux ordinaires elle ne dépasse pas des centièmes de pour cent (voir Tableau 4.1). La longueur des whiskers actuellement obtenus ne dépasse pas quelques millimètres. Malheureusement, les tentatives d'augmenter leur longueur réduisent catastrophiquement leur résistance. Cependant, même des whiskers aussi petits conviennent parfaitement pour confectionner des suspensions des appareils très sensibles; on peut les placer dans un liant de matière plastique et obtenir ainsi des matériaux dont la résistance bien que deux fois inférieure à celle des cristaux purs, soit quand même très élevée.

4.5. Rupture fragile

Jusque-là nous avons parlé de la rupture visqueuse des solides précédée d'une déformation plastique importante, la rupture survenant au point de l'éprouvette où il se forme un col de très petite section (voir fig. 4.2). Outre la rupture visqueuse les solides peuvent subir une rupture fragile qui survient à la suite d'une faible déformation plastique préalable, ou, en général, sans elle. La rupture fragile est propre aux matériaux non métalliques et à nombreux métaux à températures très basses (l'exception présentent les métaux à réseaux à faces centrées).

Dans le cas idéal on considère que la rupture fragile doit se produire à la suite d'une rupture instantannée des liaisons interatomiques suivant le plan perpendiculaire à la contrainte normale appliquée. L'évaluation de la contrainte théorique (résistance théorique) à laquelle doit se produire la rupture fragile, montre que cette grandeur est de même ordre que le module d'élasticité normale E (tout comme la résistance théorique au cisaillement est de même ordre que le module de cisaillement G), et notamment

$$\sigma_t \approx E/10. \tag{4.41}$$

Une valeur plus exacte de la résistance théorique s'écrit :

$$\sigma_t = (\gamma_s E/a)^{1/2}, \qquad (4.42)$$

où γ_s est l'énergie superficielle spécifique ; a, la distance interatomique.

En utilisant la formule (4.41) évaluons la quantité σ_t du verre. Puisque pour le verre $E = 8 \cdot 10^{10}$ Pa, $\sigma_t = 8 \cdot 10^9$ Pa. La résistance technique ou réelle du verre est égale à $8 \cdot 10^7$ Pa, elle est de deux ordres plus faible que sa valeur théorique. Il en est ainsi pour la plupart des solides.

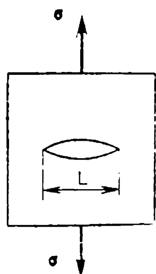


Fig. 4.18. Fissure d'après Griffiths

La première tentative d'expliquer cette divergence a été entreprise par A. Griffiths (1920). Pour expliquer la faible résistance du verre, il a supposé qu'un solide comporte des microfissures qui peuvent jouer le rôle de concentrateurs de contraintes. Griffiths a décrit la rupture fragile d'un solide comme un processus de transformation de l'énergie élastique, concentrée dans le volume du solide sous la charge, en énergie superficielle de ses parties formées par la rupture ; il a également établi la méthode de calcul de la résistance technique des solides. Voici sa description schématisée.

Supposons qu'à une plaque d'épaisseur unité est appliquée une contrainte de traction σ. Alors, dans le volume unité d'une plaque sans fissure l'énergie élastique mise en réserve est

$$^1/_2\sigma\varepsilon = {}^1/_2\sigma^2/E. \qquad (4.43)$$

L'apparition subite dans le corps d'une fissure transversale de longueur L (fig. 4.18) dégage une énergie élastique dans la zone elliptique plane de la fissure (demi-axes de l'ellipse L et $L/2$), i.e. dans le domaine de $\pi L^2/2$. L'énergie élastique de la plaque diminue de

$$W = \frac{1}{2}\,\frac{\sigma^2}{E}\,\frac{\pi L^2}{2} = \frac{\pi\sigma^2 L^2}{4E}. \qquad (4.44)$$

La formation de la fissure produit deux surfaces nouvelles à énergie superficielle spécifique γ_s, ce qui demande des frais d'énergie :

$$U = 2\gamma_s L. \qquad (4.45)$$

La variation totale de l'énergie de la plaque due à la formation de la fissure :

$$T = U - W = 2\gamma_s L - \frac{\pi\sigma^2 L^2}{4E}. \qquad (4.46)$$

Si la longueur de la fissure est telle que $\partial T/\partial L = 0$, la fissure se trouve à l'état d'équilibre instable. Une fissure de dimension plus

grande se propage plus vite du fait qu'avec L accrue, l'énergie élastique diminue plus vite que l'énergie superficielle ne croît. Une fissure de plus petite taille ne croîtra pas du tout ou se fermera tout à fait, puisque dans ce cas, à l'inverse, l'énergie superficielle diminue plus vite que croît l'énergie élastique.

La dimension critique d'une fissure se calcule en annulant la dérivée $\partial T/\partial L$:

$$L_{cr} = 4\gamma_s E/(\pi\sigma^2). \quad (4.47)$$

La formule (4.47) permet d'évaluer la contrainte suffisante pour que se rompt le corps contenant la fissure de dimension L_{cr}:

$$\sigma = 2\left(\frac{\gamma_s E}{\pi L}\right)^{1/2}. \quad (4.48)$$

Griffiths a établi la condition d'une croissance instable d'une fissure sans examiner l'effet de contrainte à son extrémité, dans le voisinage de laquelle se concentrent les contraintes. On sait actuellement qu'une fissure à rayon au sommet égal à une distance interatomique a entraîne l'augmentation locale de la contrainte jusqu'à la valeur

$$\sigma_{max} = \sigma\left(1 + 2\sqrt{L/(2a)}\right). \quad (4.49)$$

En combinant (4.49) et (4.42) on obtient pour $\sigma_{max} = \sigma_t$

$$\sigma = \left(\frac{\gamma_s E}{2L}\right)^{1/2}. \quad (4.50)$$

Cela signifie que si un solide comporte une fissure longue de L de rayon au sommet égal à a, lorsque la valeur de la contrainte appliquée atteint σ la contrainte locale au sommet de la fissure atteint la valeur théorique σ_t et si pour quelque raison le sommet de la fissure ne s'arrondit pas la fissure se propage jusqu'à la rupture de la plaque.

Notons que sous sa forme initiale la théorie de Griffiths est inapplicable aux métaux, puisqu'il est peu probable qu'on puisse y créer des conditions auxquelles la marche plastique soit totalement exclue. Comme l'a montré E. Orovan, l'énergie de la déformation plastique peut être prise en compte dans le cadre des relations obtenues par Griffiths. A cet effet il faut remplacer l'énergie superficielle spécifique γ_s de la formule (4.48) par l'énergie de la déformation plastique γ_p:

$$\sigma = 2\left[\frac{(\gamma_p + \gamma_s)E}{\pi L}\right]^{1/2}. \quad (4.51)$$

Dans la grande majorité des cas la vérification expérimentale de cette formule a confirmé sa justification.

La naissance des fissures et leur croissance présentent un grand intérêt du fait qu'elles sont à l'origine de la rupture fragile. Les

fissures peuvent apparaître au cours de l'obtention du solide et surtout pendant son usinage. Il existe plusieurs mécanismes éventuels de leur formation, déclenchés par l'application d'une contrainte mécanique.

Décrivons le mécanisme qualitatif de dislocations proposé par A. Stro et N. Mott. Supposons qu'un cristal subit une contrainte de traction qui y provoque le mouvement des dislocations-coin le long d'un certain plan de glissement (fig. 4.19). Supposons que sur le chemin de leur mouvement les dislocations rencontrent un obstacle insurmontable (joint des grains, intersection des plans de

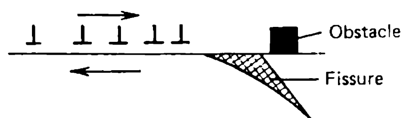


Fig. 4.19. Formation d'une fissure sous l'action des contraintes normales

glissement des dislocations, etc.). Si la température du processus n'est pas élevée, la dislocation de tête s'arrête près de la barrière, celle qui la suit « tombe » d'une certaine façon « dessus » et la première subit, dans ces conditions, une pression. Si les n dislocations qui suivent l'une l'autre sont freinées près de l'obstacle, la dislocation de tête subit une contrainte n fois supérieure à sa valeur extérieure. Cette contrainte peut devenir si grande qu'elle dépasse la résistance du cristal et engendre près de la dislocation de tête une fissure en coin résultant de l'empilement des dislocations les plus proches de l'obstacle.

Ainsi, dans le volume d'une éprouvette la présence des microfissures influe d'une façon définie sur la résistance des solides.

L'état de la surface de l'éprouvette (présence de petites fissures, de stries) et le milieu où elle se trouve influent aussi sensiblement sur la résistance. Ainsi, A. Ioffe a déjà montré que l'immersion d'un cristal de sel commun dans l'eau augmente sa résistance à la rupture de $4{,}9 \cdot 10^6$ à $1{,}6 \cdot 10^9$ Pa, i.e. après l'immersion la résistance devient proche de sa valeur théorique.

La présence dans le milieu ambiant des substances tensio-actives susceptibles d'une forte absorption diminue l'énergie superficielle. Les particules absorbées à la surface élargissent les fissures en germe, pénètrent au sein du corps et réduisent sa résistance à la rupture. Pour réduire l'influence de petites fissures et des stries sur la résistance il faut soit les « corriger » d'une certaine façon, soit employer quelque procédé pour les éliminer. Le mode le plus simple est l'enlèvement de la couche superficielle dans un décapant convenable. De nos jours on recourt de plus en plus souvent à l'irradiation de la

couche superficielle d'un solide soit par des ions accélérés des gaz inertes, soit par des ions des métaux avec recuit thermique correspondant, ce qui permet de guérir de petites fissures et des stries.

Ainsi, la charge de rupture des solides est encore loin d'être atteinte et il faut un travail énorme et assidu pour l'obtenir. Ce travail concerne, en particulier, le développement de la théorie quantitative des dislocations, impose l'explication du mystère du mécanisme de la formation des whiskers, l'étude de l'influence de faibles additions d'impureté sur les processus de déformation et de rupture. Un problème ardent est celui de l'obtention des matériaux d'une pureté particulière, puisque la plupart des propriétés physiques des solides (et non seulement les propriétés mécaniques) dépendent des impuretés qu'ils contiennent.

CHAPITRE 5

VIBRATIONS DES ATOMES DU RÉSEAU CRISTALLIN

Quelle que soit la température, y compris 0 K, les atomes d'un solide effectuent autour de leur position d'équilibre des vibrations continues. Lorsque celles-ci sont faibles, elles peuvent être considérées comme harmoniques. Avec la montée de la température les amplitudes et les énergies des vibrations augmentent. Les atomes d'un solide étant fortement liés, l'excitation des vibrations de l'un des atomes se transmet aux atomes les plus proches, qui, à leur tour, les transmettent à leurs voisins, etc. Ce processus s'assimile à la propagation des ondes acoustiques dans un solide. Toutes les vibrations possibles des atomes fortement liés entre eux peuvent être présentées comme un ensemble des ondes élastiques en interaction, de longueur différente, se propageant dans tout le volume du cristal. Un solide étant limité en dimensions, à la température donnée il s'établit un état stationnaire des vibrations qui est une superposition des ondes stationnaires (pour les ondes acoustiques la surface d'un solide est une surface nodale).

Dans les solides, les vibrations des atomes du réseau cristallin sont relatives à de nombreux phénomènes physiques, tels que la capacité thermique, la conduction thermique, la dilatation thermique, la conduction électrique, etc. La théorie des vibrations réticulaires du réseau tridimensionnel est trop compliquée. Aussi examinerons-nous d'abord la propagation des ondes élastiques dans une corde élastique homogène et dans les cristaux sans tenir compte de leur structure discrète. Ensuite nous allons envisager les vibrations des atomes dans un réseau monodimensionnel et nous généraliserons les résultats obtenus au cas d'un réseau cristallin tridimensionnel.

5.1. Vibrations unidimensionnelles d'une corde homogène

Considérons la propagation des ondes longitudinales dans une corde homogène illimitée de densité linéaire ρ. Dans ce cas le mouvement de chaque élément de la corde ne se propage que dans le sens

de sa longueur. Lorsqu'une onde longitudinale se propage un élément d'épaisseur Δx (fig. 5.1) subit les forces : à gauche $S\sigma(x)$ et à droite $S\sigma(x + \Delta x)$, où S est l'aire de la section droite de la corde ; $\sigma(x)$ et $\sigma(x + \Delta x)$, les contraintes élastiques normales.

L'élément Δx est soumis à la résultante

$$F = S\sigma(x + \Delta x) - S\sigma(x). \tag{5.1}$$

Sous l'action de cette force l'élément Δx se déplace. En notant $u(x, t)$ le déplacement du centre de masse de l'élément Δx, écrivons

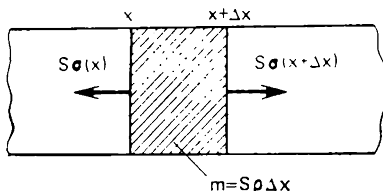


Fig. 5.1. Déduction de l'équation du mouvement des ondes élastiques dans une corde

en vertu de la deuxième loi de Newton l'équation de son mouvement :

$$\rho S\Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S\sigma(x+\Delta x) - S\sigma(x). \tag{5.2}$$

Ici $\rho S\Delta x = m$ est la masse de l'élément d'épaisseur Δx, et $\partial^2 u/\partial t^2$, l'accélération. Ecrivons l'équation (5.2) sous la forme

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\sigma(x+\Delta x) - \sigma(x)}{\Delta x}.$$

Avec $\Delta x \to 0$ elle se transforme en équation

$$\rho = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \tag{5.3}$$

D'après la loi de Hooke, pour les solides isotropes

$$\sigma = E\varepsilon,$$

où E est le module d'élasticité (module d'Young) ; $\varepsilon = \partial u/\partial x$, la déformation au droit du point. On en tire

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = E \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Alors l'équation du mouvement pour le déplacement $u(x, t)$ se met finalement sous la forme :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \tag{5.4}$$

C'est l'équation d'onde ordinaire des ondes élastiques qui se propagent le long d'une corde. Cherchons sa solution sous la forme d'une onde monochromatique longitudinale progressive:

$$u = u_0 \exp[i(kx - \omega t)] = u_0 \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) = u_0 \sin(kx - \omega t). \quad (5.5)$$

où u_0 est l'amplitude de la vibration; ν, la fréquence des vibrations; $\omega = 2\pi\nu$, la pulsation; t, le temps; λ, la longueur d'onde: $k = 2\pi/\lambda$, le nombre d'onde. En portant la solution de (5.5) dans (5.4) on obtient la relation de dispersion:

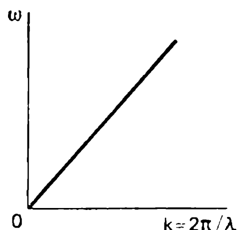


Fig. 5.2. Relation de dispersion pour une corde continue

$$\omega = \sqrt{E/\rho}\,k = v_l k. \quad (5.6)$$

(5.6) entraîne que pour une *onde élastique se propageant dans une corde à longueur illimitée, la fréquence des vibrations est fonction linéaire du nombre d'onde* (fig. 5.2). De plus, la vitesse de propagation de l'onde $v_l = \sqrt{E/\rho}$ est pour le matériau donné une grandeur constante, puisque E et ρ ne sont des caractéristiques que du matériau. Ainsi, pour une corde de fer ($E = 2{,}1\cdot10^{11}$ Pa; $\rho = 7{,}8\cdot10^3$ kg/m^3) on a $v_l = 5\cdot10^3$ m/s.

D'après la figure 5.2, le module du nombre d'onde peut varier du zéro à ∞; par conséquent, la fréquence des vibrations est soumise à une variation continue de 0 à ∞.

5.2. Ondes élastiques dans les monocristaux

Les processus de propagation des ondes élastiques dans les cristaux sont bien plus compliqués que ceux de la propagation des ondes électromagnétiques. Ces dernières sont toujours transversales, les ondes élastiques (acoustiques) peuvent être transversales ou longitudinales. Dans le cas longitudinal, ce sont des ondes de compression et de traction, dans le cas transversal, celles de cisaillement. Dans le cas général, dans chaque direction donnée d'un cristal se propagent à des vitesses différentes trois ondes élastiques polarisées.

Considérons la propagation des ondes élastiques dans un cristal de densité ρ. Choisissons à l'intérieur un parallélépipède élémentaire à arêtes Δx, Δy, Δz, parallèles aux axes cristallographiques des coordonnées x, y, z. Tout comme dans le cas d'une corde élastique, lorsqu'une onde élastique se déplace dans un cristal sous l'effet de la contrainte σ_{ij}, chaque face du parallélépipède élémentaire effectue de petits déplacements, la loi de Hooke étant justifiée dans le domaine élastique. Cherchons l'équation de translation progressive du

parallélépipède élémentaire lors de la propagation de l'onde élastique dans la direction de x (fig. 5.3).

La face x subit la contrainte $\sigma_{11}(x)$ et la face parallèle $x+\Delta x$, la contrainte $\sigma_{11}(x+\Delta x) \approx \sigma_{11} + \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x$. La résultante qui s'exerce dans le sens de x est égale à $\left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x\right) \Delta y \Delta z$. Les autres

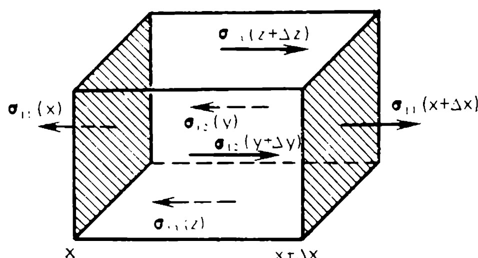


Fig. 5.3. Forces qui interviennent dans un parallélépipède élémentaire lorsqu'une onde élastique se déplace dans la direction Ox

forces qui agissent dans la direction de x sont dues à la modification à l'intérieur du parallélépipède des contraintes σ_{12} et σ_{13}, de sorte que dans la direction de x la résultante:

$$F(x) = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z}\right) \Delta x \, \Delta y \, \Delta z. \tag{5.7}$$

Désignons par u, v, w les composantes du vecteur déplacement du centre de masse du parallélépipède. D'après la deuxième loi de Newton, la force est égale à la masse du parallélépipède $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$ multipliée par la composante x de l'accélération $\partial^2 u/\partial t^2$. L'équation du mouvement du parallélépipède dans la direction de x sous l'action des contraintes devient

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z}. \tag{5.8}$$

Si le déplacement u, v, w est noté x_i, où $i = 1, 2, 3$ et x_1 correspond à u, x_2 à v et x_3 à w, les équations possibles du mouvement peuvent s'écrire:

$$\rho \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (j = 1, 2, 3), \tag{5.9}$$

où σ_{ij} sont les composantes du tenseur des contraintes.

Compte tenu des restrictions imposées aux constantes élastiques C_{ij} par la symétrie cubique [voir matrice (4.42)] et des expressions des composantes de la déformation [formules (4.19), (4.20)], on

a pour un cristal cubique

$$\sigma_{11}=C_{11}\frac{\partial u}{\partial x}+C_{12}\left(\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right);$$

$$\sigma_{12}=C_{44}\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right);\quad \sigma_{13}=C_{44}\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right).$$

En portant ces expressions dans (5.8) on obtient l'équation du déplacement u d'un cristal cubique

$$\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=C_{11}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+C_{44}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)+$$
$$+(C_{12}+C_{44})\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y}+\frac{\partial^2 w}{\partial x\,\partial z}\right). \qquad (5.10)$$

Les équations du mouvement pour les déplacements v et w s'obtiennent sans peine de (5.10) par leur permutation cyclique:

$$\rho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}=C_{11}\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}+C_{44}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}\right)+$$
$$+(C_{12}+C_{44})\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y}+\frac{\partial^2 w}{\partial y\,\partial z}\right); \qquad (5.11)$$

$$\rho\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}=C_{11}\frac{\partial^2 w}{\partial z^2}+C_{44}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right)+$$
$$+(C_{12}+C_{44})\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial z}+\frac{\partial^2 w}{\partial y\,\partial z}\right). \qquad (5.12)$$

Cherchons la solution des équations du mouvement des ondes planes qui se propagent dans la direction [100]. L'équation (5.10) se résout sous la forme d'une onde longitudinale:

$$u = u_0 \exp [i(\mathbf{k}x - \omega t)]. \qquad (5.13)$$

Ici u_0 est l'amplitude des vibrations; $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, le vecteur d'onde.

Le vecteur d'onde **k** et le déplacement u sont dirigés suivant l'arête du cube et coïncident en direction avec l'axe x, donc, le vecteur est orienté suivant la normale au front d'onde.

En portant la solution (5.13) dans l'équation (5.10), on obtient

$$v_l=\omega/k=\sqrt{C_{11}/\rho}, \qquad (5.14)$$

où v_l est la vitesse de propagation de l'onde longitudinale élastique (acoustique) dans la direction [100].

Une autre solution sera donnée par une onde transversale ou onde de cisaillement, à vecteur d'onde orienté suivant l'arête du cube, qui coïncide avec la direction de l'axe x, alors que le déplacement v se produit dans la direction de l'axe y:

$$v = v_0 \exp [i(\mathbf{k}x - \omega t)]. \qquad (5.15)$$

En portant cette solution dans l'équation du déplacement v (5.11), on obtient:

$$v_t = \omega/k = \sqrt{C_{44}/\rho}, \qquad (5.16)$$

où v_t est la vitesse de propagation de l'onde élastique transversale dans la direction [100].

Enfin, la troisième solution est également une onde de cisaillement à vecteur d'onde dirigé le long de l'arête du cube, qui coïncide en direction avec l'axe x, mais le déplacement w est dirigé dans le sens de z:

$$w = w_0 \exp [i (\mathbf{k}x - \omega t)]. \qquad (5.17)$$

En portant cette solution dans l'équation du déplacement w (5.12), on obtient:

$$v_t = \sqrt{C_{44}/\rho}. \qquad (5.18)$$

De la sorte, le même vecteur d'onde **k** parallèle à la direction [100] fait apparaître trois ondes élastiques, une longitudinale et deux transversales, deux ondes de cisaillement indépendantes possédant les mêmes vitesses. Dans le cas d'une direction arbitraire du vecteur **k** on observe *trois ondes polarisées se propageant avec des vitesses différentes* qui ne dépendent pas de la fréquence des vibrations. D'après les expressions des vitesses (5.14), (5.16), (5.18), plus la densité est faible et la rigidité du cristal élevée, plus les vitesses de propagation des ondes élastiques (acoustiques) sont grandes. Ces mêmes expressions entraînent que la pulsation ω est proportionnelle au nombre d'onde k, i.e. que la relation de dispersion est la même que dans le cas d'une corde élastique.

5.3. Vibrations d'une chaîne linéaire monoatomique

A titre de modèle unidimensionnel d'un solide considérons une chaîne de N atomes identiques de masse M et de distance interatomique a (fig. 5.4), qui peuvent se déplacer le long d'une ligne

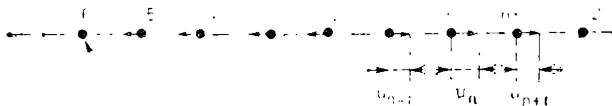


Fig. 5.4. Chaîne linéaire d'atomes identiques

droite. Dans un tel système chaque atome possède un degré de liberté et le système tout entier, N degrés de liberté. Du point de vue de la structure atomique le modèle est bien décrit par une maille élémentaire linéaire de Bravais, où les positions des atomes sont déter-

minées par le vecteur translation $\mathbf{T} = n\mathbf{a}$, n étant le nombre entier qui indique la position d'équilibre des atomes dans la chaîne.

Supposons qu'à l'instant $t = 0$ l'atome de numéro $n = 0$ s'est déplacé de la position d'équilibre à la distance u_0. Puisque dans la chaîne les atomes sont liés entre eux par les forces de liaison, une telle excitation se propage suivant la chaîne sous la forme d'une onde de compression et tous les autres atomes se déplacent à partir de leur position d'équilibre.

Soit $u_n(x, t)$ le déplacement à un certain instant t du n-ième atome par rapport à sa position d'équilibre au point de coordonnées $x_n = na$. Si les déplacements des atomes à partir des positions d'équilibre sont petits devant la distance a, les forces d'interaction interatomique peuvent être considérées comme quasi élastiques; d'après la loi de Hooke elles sont proportionnelles aux déplacements. Les atomes de la chaîne sont comme s'ils étaient liés par de petits ressorts élastiques dont chacun est caractérisé par la constante élastique C, alors que le déplacement u_n décrit les vibrations de l'atome dans le voisinage de la position d'équilibre.

Cherchons l'équation du mouvement du n-ième atome. Pour calculer la résultante qu'il subit admettons que les forces en présence sont seulement à action à courte distance, ce qui signifie que l'atome considéré n'interagit qu'avec les $(n-1)$-ième et $(n-1)$-ième atomes les plus proches, alors que l'action qu'il subit de la part des autres atomes est négligeable. L'équation du mouvement devient alors particulièrement simple. Les forces d'interaction entre les atomes étant quasi élastiques, la résultante qui s'exerce sur le n-ième atome est:

$$F_n = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n), \tag{5.19}$$

où β est la constante de force liée à la constante élastique par l'expression $C = \beta a$. Après avoir calculé la force F_n, écrivons l'équation du mouvement

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \tag{5.20}$$

Maintenant cherchons les *modes normaux* des vibrations, i.e. les types des mouvements tels que tous les atomes vibrent dans le temps à la même pulsation ω d'après la loi $\exp(-\omega t)$. Cherchons la solution de l'équation (5.20) sous la forme d'une onde progressive

$$u_n = u_0 \exp i(kna - \omega t) = u_0 \exp i(kx_n - \omega t). \tag{5.21}$$

Ici u_0 détermine le déplacement de l'atome à $n = 0$ à l'instant $t = 0$; $k = 2\pi/\lambda$, le nombre d'onde; ω, la pulsation du mode donné.

D'après (5.21), la forme du mode normal est complètement déterminée par la donnée du déplacement d'un atome unique à $n = 0$.

En portant la solution (5.21) dans (5.20) on obtient

$$-M\omega^2 = \beta\,[\exp(ika) + \exp(-ika) - 2] = -4\beta \sin^2(ka/2). \quad (5.22)$$

On en tire qu'à chaque valeur du nombre d'onde k correspond une valeur définie de ω^2 ; de plus, $\omega^2(k) = \omega^2(-k)$, i.e. que ω^2 est une

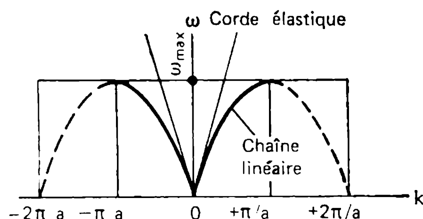


Fig. 5.5. Courbe de dispersion d'une chaîne linéaire monoatomique

fonction paire de l'argument k. (5.22) entraîne que la *fonction de dispersion des ondes se propageant dans une chaîne linéaire d'atomes identiques* s'écrit :

$$\omega = \pm\,(4\beta/M)^{1/2} \sin(ka/2). \quad (5.23)$$

Puisque ω ne peut pas être négative, le signe « moins » de (5.23) correspond au domaine des valeurs négatives de k.

D'après (5.23) la fréquence des vibrations du n-ième atome ne dépend pas de n : or, cela signifie que tous les atomes de la chaîne vibrent à la même fréquence. La relation (5.23) est visualisée sur la figure 5.5.

L'analyse de l'expression (5.23) permet de conclure que pour les valeurs du nombre d'onde $|k| = 2\pi/\lambda = \pi/a$, i.e. pour de petites longueurs d'onde $\lambda = 2a$, la pulsation atteint la valeur maximale :

$$\omega = \omega_{max} = (4\beta/M)^{1/2}. \quad (5.24)$$

Evaluons la grandeur $\omega_{max} \approx v_s k$, où $v_s = \sqrt{C/\rho}$ est la vitesse de propagation des ondes acoustiques. Au § 5.1 nous avons obtenu $v_s = 5\cdot10^3$ m/s. Si on adopte pour les solides $a = 3\cdot10^{-10}$ m, alors $k = \pi/a = 10^{10}$ m^{-1} et $\omega_{max} \approx 5\cdot10^3\cdot10^{10} \approx 5\cdot10^{13}$ s^{-1}, ce qui correspond suivant l'ordre de grandeur aux fréquences des vibrations thermiques des atomes dans les solides.

Pour de petites valeurs de k, ou ce qui revient au même, pour des longueurs d'onde sensiblement plus grandes que les distances entre les atomes dans la chaîne, ω dépend linéairement de k, tout comme pour le cas de la corde élastique continue de densité linéaire $\rho = M/a$:

$$\omega = \left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \sin\frac{ka}{2} \approx \left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \frac{ka}{2} = \left(\frac{C}{\rho}\right)^{1/2} k = v_s k. \quad (5.25)$$

Ainsi, la *différence entre une chaîne discrète et une corde continue consiste en l'absence de proportionnalité entre la pulsation* ω *et le nombre d'onde* k. Ceci est lié à la dispersion des ondes. L'inertie de la masse des particules fait que les ondes courtes à fréquence des vibrations plus élevées, se propagent plus lentement que les ondes longues. La présence de la dispersion des ondes se manifeste par l'écart de la courbe $\omega = \omega(k)$ de la relation linéaire (voir fig. 5.5), justifiée pour une corde élastique. Une chaîne des atomes identiques se comporte par rapport à la propagation des ondes acoustiques comme une corde élastique seulement en présence des longueurs d'onde $\lambda \ll 2a$.

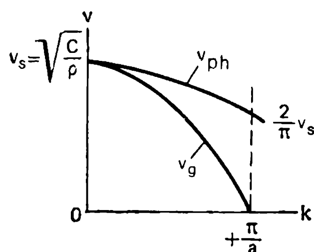


Fig. 5.6. Relation entre la vitesse de phase et de groupe et le nombre d'onde

A la différence de la vitesse de la propagation d'une onde le long d'une corde élastique [voir formule (5.6)], la vitesse de la propagation d'une onde acoustique suivant une chaîne discrète dépend de la longueur d'onde

$$v = \frac{\omega\lambda}{2\pi} = \lambda \left(\frac{\beta}{M}\right)^{1/2} \sin\frac{\pi a}{\lambda}. \quad (5.26)$$

Cette relation est caractéristique de la propagation des ondes élastiques dans un milieu à structure discrète. La solution (5.21) décrit les ondes qui se propagent le long d'une chaîne à *vitesse de phase*

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = v_s \left|\frac{\sin(ka/2)}{ka/2}\right| \quad (5.27)$$

et à *vitesse de groupe*

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = v_s \left|\cos\frac{ka}{2}\right|. \quad (5.28)$$

Pour de petites valeurs du nombre d'onde k (fig. 5.6), les vitesses de phase et de groupe coïncident et sont égales à la vitesse du son:

$$v_{ph} = v_g = v_s. \quad (5.29)$$

Comme le montre (5.28) et la figure 5.6, pour les ondes les plus courtes, i.e. pour $k = \pi/a$, la vitesse de groupe à laquelle est transférée l'énergie des vibrations des atomes dans la chaîne s'annule. Ceci est un témoignage que dans la chaîne ces modes de vibrations caractérisent les ondes stationnaires de la forme:

$$u_n = u_0 \exp i(kna - \omega t) = u_0 \exp(-i\omega t) \cos n\pi, \quad (5.30)$$

qui résultent de la superposition de deux ondes progressives de mêmes amplitudes, fréquences et longueurs, mais se propageant dans des directions opposées.

En résolvant l'équation différentielle (5.20) nous n'avons rien dit sur les conditions aux limites du problème. La donnée des conditions aux limites permet d'établir l'intervalle de variation des nombres d'onde k et le nombre de valeurs admissibles de k dans cet intervalle. Jusque-là nous traitions d'une chaîne de longueur infinie. Il est clair que les forces appliquées aux atomes au milieu de la chaîne diffèrent de celles appliquées à ses extrémités. Il en résulte qu'aux extrémités de la chaîne les positions d'équilibre sont perturbées. Cette difficulté peut être levée si l'on admet que les atomes forment un grand anneau de façon que le dernier atome ($n = N$) se trouve de nouveau à la distance a du premier ($n = 1$). Si N est grand, les propriétés d'un tel anneau se distinguent peu des propriétés d'une chaîne linéaire. Alors, il est commode de choisir comme conditions aux limites les *conditions aux limites périodiques de Born-von Karman*, d'après lesquelles les déplacements doivent satisfaire à la condition cyclique

$$u_{n+N} = u_n, \tag{5.31}$$

du fait que les numéros d'ordre n et $n + N$ concernent le même atome. En portant la solution (5.21) dans la condition (5.31), on obtient

$$u_{n+N} = \exp (ikNa)u_n = u_n \text{ si } \exp (ikNa) = 1. \tag{5.32}$$

Il s'ensuit que la solution (5.21) satisfait aux conditions aux limites (5.31) si

$$kNa = 2\pi n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots), \tag{5.33}$$

i.e. $k = (2\pi/a)(n/N)$ est quantifiable.

Etant donné que k se rencontre seulement dans les expressions du type $\exp (ikna)$, rien ne change si on lui ajoute un multiple de $2\pi/a$. C'est pourquoi les variations de k peuvent être limitées par l'intervalle

$$-\pi/a \leqslant k \leqslant +\pi/a. \tag{5.34}$$

Comme nous le verrons par la suite (voir Ch. 7), l'intervalle (5.34) coïncide avec la zone de Brillouin du vecteur d'onde des électrons. Il est évident que lorsque la *condition de cyclicité* (5.31) *est remplie dans l'intervalle* (5.34), *compte tenu de* (5.33), *le nombre de valeurs admissibles ou propres de k est égal à N*, i.e. au nombre d'atomes et de mailles élémentaires de la chaîne. A chaque valeur propre de k correspond sa fonction propre sous la forme de la solution (5.21) ; donc, le nombre de ces fonctions ou de solutions linéaires indépendantes ne peut dépasser N.

Maintenant nous pouvons établir la solution générale de l'équation linéaire du mouvement. Dans le cas des vibrations harmoniques, le mouvement des atomes dans la chaîne, en vertu de l'équation linéaire du mouvement, peut être présenté sous forme de superposition

des ondes progressives du type (5.21), chacune d'elles étant caractérisée par le nombre d'onde k, la pulsation ω_k et l'amplitude A_k. Alors, le déplacement u_n peut s'écrire:

$$u_n = \sum_k A_k \exp\left[i\left(kna - \omega_k t\right)\right], \tag{5.35}$$

où la sommation porte sur toutes les valeurs de k qui vérifient la condition (5.32).

Par un choix convenable de coordonnées le mouvement d'un système quelconque de particules soumises à de faibles vibrations peut être ramené au mouvement des oscillateurs indépendants. Introduisons à cet effet ce qu'on appelle les *coordonnées normales* q_k, variables indépendantes variant dans le temps suivant la loi harmonique:

$$q_k = A_k \sqrt{N} \exp\left(i\omega_k t\right). \tag{5.36}$$

En portant (5.36) dans (5.35) on obtient

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k q_k \exp\left(ikna\right). \tag{5.37}$$

La dérivation de l'expression (5.36) par rapport à t montre clairement que pour un q_k quelconque l'équation du mouvement est de la forme

$$\ddot{q}_k + \omega^2(k)\, q_k = 0 \quad (k = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ N). \tag{5.38}$$

On sait que ceci est l'*équation du mouvement d'un oscillateur harmonique linéaire*. Son énergie totale E_k se compose de ses énergies potentielle et cinétique; elle est déterminée par l'expression classique

$$E_k = \frac{M}{2} \dot{q}_k^2 + \frac{M}{2} \omega_k^2 q_k^2, \tag{5.39}$$

où M est la masse de l'oscillateur. Aussi, l'énergie totale des vibrations des atomes de la chaîne

$$E = T + U = U_0 + \sum_k E_k, \tag{5.40}$$

où T est l'énergie cinétique; U_0, la valeur de l'énergie potentielle à l'état d'équilibre; U, l'énergie potentielle.

Comme dans tous les problèmes relatifs au mouvement harmonique dans notre cas il est facile de réaliser une généralisation quantique. Dans la mécanique classique la fonction de Hamilton d'un oscillateur harmonique unidimensionnel est de la forme:

$$H = \frac{p_x^2}{2M} + \frac{M\omega_k^2}{2} x^2. \tag{5.41}$$

Ici p_x est l'impulsion d'une particule ; M, sa masse ; x, l'écart de la position d'équilibre ; ω_k, la pulsation propre de l'oscillateur. La mécanique quantique entend par *oscillateur unidimensionnel* le système décrit par un opérateur de Hamilton $\hat{H}$ égal d'une façon parfaitement analogue à (5.41) à

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}_x^2}{2M}+\frac{M\omega_k^2}{2}\hat{x}^2, \qquad (5.42)$$

où $\hat{p}_x=i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ est l'opérateur de l'impulsion ; $\hat{x}$, l'opérateur de la coordonnée.

Conformément à l'hamiltonien (5.42), l'équation de Schrödinger des états stationnaires d'un oscillateur s'écrit :

$$\hat{H}\psi=-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{M\omega_k^2}{2}x^2\psi=E_k\psi. \qquad (5.43)$$

Ici $\hbar$ est la constante de Planck ; ψ, la fonction d'onde ; E_k, l'énergie totale de l'oscillateur.

La solution de l'équation de Schrödinger (5.43) est donnée par les valeurs possibles (*propres*) de l'énergie :

$$E_k=\hbar\omega_k\,(n+{}^1/_2),\quad n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \qquad (5.44)$$

où n est le *nombre quantique principal*. La formule (5.44) montre que *l'énergie d'un oscillateur ne peut avoir que des valeurs discrètes.*

Compte tenu de la généralisation mentionnée, écrivons l'énergie totale des oscillations des atomes dans la chaîne [voir (5.40)] :

$$E=U_0+\sum_k E_k=U_0+\sum_k\hbar\omega_k\,(n+1/2). \qquad (5.45)$$

Le terme ${}^1/_2$ entre parenthèses est l'*énergie « nulle »*, sa présence est due à ce que même à 0 K, i.e. à l'état de l'énergie la plus faible, les atomes ne gardent pas exactement leur position d'équilibre et effectuent des mouvements vibratoires. Il en est ainsi du fait que la localisation exacte des atomes en leurs positions d'équilibre rendrait leurs vitesses fortement indéterminées par suite de la relation d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta p_x\Delta x\geqslant\hbar$).

Ainsi, l'*énergie thermique totale des vibrations des atomes d'une chaîne se compose des énergies des vibrations normales qui se comportent d'une façon identique aux oscillateurs harmoniques linéaires à pulsation propre* ω_k.

En conclusion notons que si en déduisant l'équation du mouvement on tient compte non pas des forces s'exerçant à courte distance, mais celles à action à longue distance, le résultat définitif ne changera, en général, pas. Bien que la relation $\omega=\omega\,(k)$ sera d'une forme plus compliquée, le nombre de vibrations normales du type

(5.21) restera toujours égal à N, i.e. au nombre de valeurs admissibles des nombres d'onde k dans l'intervalle (5.34). Pour de petits k la relation $\omega = \omega(k)$ reste linéaire, avec $k = \pm \pi/a$, la vitesse de groupe s'annule et la solution est également décrite par des ondes stationnaires du type (5.30).

5.4. Vibrations du réseau monodimensionnel de base

Dans le paragraphe précédent nous avons déterminé les modes des vibrations normales d'un réseau de Bravais monoatomique monodimensionnel. Considérons maintenant les vibrations longitudinales des atomes d'un réseau monodimensionnel de base lorsqu'une maille

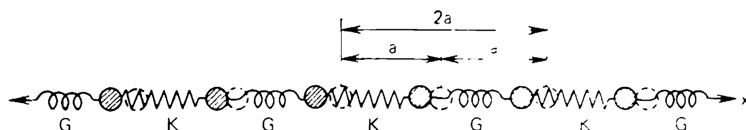


Fig. 5.7. Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques.
Les atomes sont liés par de petits ressorts de rigidité alternants G et K. Sont dégagées les mailles de Bravais élémentaires de paramètre $2a$. Les ronds en trait interrompu visualisent les atomes en position d'équilibre

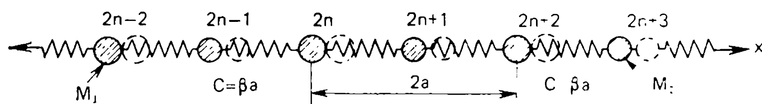


Fig. 5.8. Chaîne linéaire diatomique.
Une maille élémentaire de paramètre $2a$ contient deux atomes de masse M_1 et M_2. Rigidité du ressort : C

de Bravais élémentaire linéaire de paramètre $2a$ compte deux atomes. Supposons que le long d'une ligne droite reposent N mailles. Un tel système possède $2N$ degrés de liberté. Pour résoudre le problème des vibrations des atomes d'un tel système il est possible de dresser deux modèles dont chacun aboutit finalement aux mêmes résultats. Le premier modèle est une chaîne linéaire diatomique composée d'atomes identiques liés par de petits ressorts de rigidité alternative (fig. 5.7). Le deuxième est une chaîne linéaire diatomique (fig. 5.8) le long de laquelle alternent des atomes de masse différente M_1 et M_2, alors que les forces entre les paires des atomes voisins sont identiques (les atomes sont liés entre eux par de petits ressorts de même rigidité). Le petit ressort, lorsqu'il est étendu, simule les forces d'attraction, et lorsqu'il est comprimé, les forces de répulsion. Nous utiliserons le deuxième modèle.

Désignons par $2na$ les positions d'équilibre paires des atomes de masse M_1, et $(2n+1)$, les positions impaires des atomes de masse

M_2 (n est un nombre entier). Soit u_{2n} le déplacement par rapport à sa position d'équilibre de l'atome de masse M_1 le long de la direction x à un certain instant t, et u_{2n-1}, le déplacement de l'atome de masse M_2 à partir de sa position d'équilibre.

Admettons encore que les déplacements sont petits vis-à-vis de la distance interatomique a, et les forces d'interaction entre les atomes, sont quasi élastiques. Les déplacements décrivent les vibrations longitudinales des atomes près des positions de leur équilibre.

Cherchons les équations du mouvement des atomes. En ne tenant compte de l'interaction que des atomes les plus proches (voisins), les forces résultantes subies par les atomes retenus s'écrivent :

$$F_{2n} = \beta (u_{2n+1} - u_{2n}) - \beta (u_{2n} - u_{2n-1}) = \beta (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n});$$

$$F_{2n+1} = \beta (u_{2n+2} - u_{2n+1}) - \beta (u_{2n+1} - u_{2n}) = \beta (u_{2n+2} + u_{2n} - u_{2n+1}),$$

où β est la constante de force liée à la constante élastique (la rigidité) par la relation $C = \beta a$. Supposons que les constantes de force coïncident pour toutes les paires des atomes (voir fig. 5.8).

En appliquant la deuxième loi de Newton, écrivons les équations du mouvement :

$$M_1 \frac{d^2u_{2n}}{dt^2} = \beta (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n});$$

$$M_2 \frac{d^2u_{2n+1}}{dt^2} = \beta (u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \qquad (5.46)$$

Compte tenu du fait que les vibrations des atomes de masses différentes peuvent avoir des amplitudes différentes u_1 et u_2, cherchons la solution de ces équations sous la forme des ondes progressives du type :

$$u_{2n} = u_1 \exp [i (2nka - \omega t)]; \; u_{2n+1} = u_2 \exp [i (2n + 1) ka - \omega t]. \qquad (5.47)$$

En portant ces solutions dans l'équation (5.46) et en réduisant le facteur commun $\exp [i (2 nka - \omega t)]$ dans chacune des équations, nous arrivons au système d'équations en u_1 et u_2 :

$$(2\beta - M_1 \omega^2) u_1 - 2\beta \cos ka \, u_2 = 0; \quad -2\beta \cos ka \, u_1 + (2\beta - M_2 \omega^2) u_2 = 0. \qquad (5.48)$$

Ce système d'équations homogènes possède une solution et le déterminant s'annule :

$$\begin{vmatrix} (2\beta - M_1\omega^2) & (-2\beta \cos ka) \\ (-2\beta \cos ka) & (2\beta - M_2\omega^2) \end{vmatrix} = 0. \qquad (5.49)$$

On en tire l'équation qui associe la pulsation ω au nombre d'onde k:

$$\omega^4 - 2\beta\left(\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right)\omega^2 + \frac{4\beta^2}{M_1M_2}\sin^2 ka = 0. \qquad (5.50)$$

Les racines de cette équation bicarrée sont

$$\omega^2 = \beta\left(\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right) \pm \beta\sqrt{\left(\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1M_2}\sin^2 ka}. \qquad (5.51)$$

Les valeurs négatives de ω n'ont pas de sens physique, nous ne nous intéresserons donc qu'à ses valeurs positives. Alors, (5.51) entraîne qu'*à chaque nombre d'onde correspondent deux valeurs de* ω *et par suite, deux modes de vibrations du type* (5.47). En profitant des conditions aux limites de Born-von Karman (conditions cycliques) $u_{2n+2N} = u_{2n}$, ou $u_{2n+1+2N} = u_{2n+1}$, cherchons les valeurs admissibles du nombre d'onde k. La condition cyclique $u_{2n+2N} = u_1 \exp i\,[(2n+2N)\,ka - \omega t] = u_1 \exp i\,(2nka - \omega t)\exp(i2Nka)$ est observée si $\exp(i2Nka) = 1$, ce qui est possible dans le cas où $2Nka = 2\pi m$ avec m entier. On en tire

$$k = \frac{2\pi}{2a}\,\frac{m}{N}. \qquad (5.52)$$

Vu que k ne figure que dans les expressions du type $\exp(i2nka)$, rien ne change si on ajoute un multiple de $2\pi/(2a)$ au nombre d'onde k. Par conséquent, les variations de k peuvent être limitées par l'intervalle:

$$-\frac{\pi}{2a} \leqslant k \leqslant +\frac{\pi}{2a}. \qquad (5.53)$$

(5.52) et (5.53) permettent de voir sans peine que dans l'intervalle (5.53) le nombre de valeurs de k non équivalentes admissibles est borné par les limites $-N/2 \leqslant m \leqslant +N/2$ et égal à N, nombre de mailles élémentaires de la chaîne. Puisque chaque valeur de k correspond à deux modes de vibrations, dans l'intervalle (5.53) le *nombre total de modes normaux est égal au nombre de degrés de liberté du système*, i.e. à $2N$. L'intervalle (5.53) est la zone de Brillouin réduite pour une chaîne diatomique.

Ainsi, la résolution du problème des vibrations des atomes de deux types dans une chaîne a abouti à deux courbes de la relation entre ω et k, qui ont reçu le nom de *deux branches de la loi de dispersion*. Les branches dans la zone de Brillouin réduite sont représentées sur la figure 5.9 pour le cas $M_1 > M_2$. Cette même figure représente la zone de Brillouin élargie pour laquelle l'intervalle des variations du nombre d'onde $(-\pi/a \leqslant k \leqslant +\pi/a)$ est le même que pour une chaîne linéaire d'atomes identiques, et comme nous le verrons par la suite, pour la description des états électroniques. La représentation dans la zone élargie de la relation entre ω et k est équivalente à sa représentation dans la zone réduite, puisque comme nous l'avons

dit plus haut, lorsqu'on ajoute au nombre d'onde k la quantité $2\pi/(2a)$ tirée de l'intervalle (5.53) la forme de la solution ne change pas.

La branche inférieure de la figure 5.9 est dite *acoustique*, la branche supérieure, *optique*. Notons que dans tout l'intervalle des variations du nombre d'onde k la fréquence des vibrations optiques est plus grande que celle des vibrations acoustiques. Pour établir l'origine

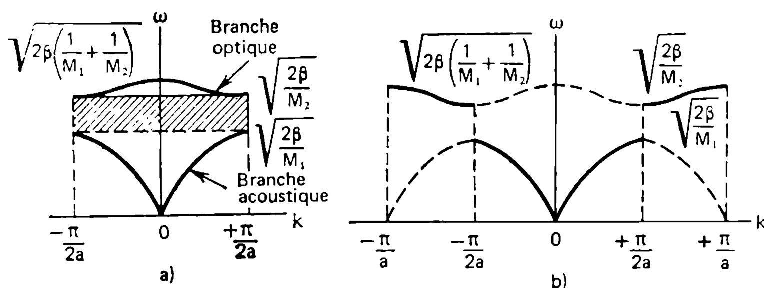


Fig. 5.9. Courbes de dispersion d'une chaîne linéaire diatomique:

a, réduite; *b*, zone de Brillouin élargie

des noms des branches considérons le comportement de la fréquence des vibrations en cas de faibles valeurs de k et de $k = \pm\,\pi/(2a)$. Pour des $ka \ll 1$ décomposons $\sin^2 ka$ de l'expression (5.50) en série de MacLaurent ($\sin^2 ka \approx k^2a^2$) et bornons-nous au premier terme de la décomposition. En utilisant les propriétés des racines de l'équation carrée $x^2 + px + q = 0$ ($x_1 + x_2 = -p$; $x_1x_2 = q$), ainsi que la fréquence des vibrations de la branche optique variant faiblement au voisinage de $k = 0$, calculons les racines de l'équation (5.50):

$$\omega_1 = \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} \text{ (branche optique)}, \tag{5.54}$$

$$\omega_2 = \left(a\sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}}\right) k \text{ (branche acoustique)}. \tag{5.55}$$

Comparons (5.55) avec (5.25) pour tirer la conclusion que la relation $\omega = \omega(k)$ y décrit la branche des vibrations longitudinales acoustiques qui, comme dans le cas d'une chaîne monoatomique, s'approche du zéro en fonction de k. Pour cette branche dans le cas des ondes longues la valeur de la vitesse du son est donnée par l'expression:

$$v_{ac} = a\sqrt{2\beta/(M_1 + M_2)}. \tag{5.56}$$

Pour de petits k les vitesses de phase et de groupe coïncident: $v_{ph} = v_{gr} = v_{ac}$. Si $M_1 = M_2$ l'expression (5.56) se transforme en

expression de la vitesse du son: $v_{ac} = a\sqrt{\beta/M} = \sqrt{C/\rho}$ d'une chaîne monoatomique de densité linéaire $\rho = M/a$.

Pour $k = \pm\pi/(2a)$, i.e. aux limites de la zone de Brillouin, la pulsation atteint la valeur $\omega_2 = \sqrt{2\beta/M_1}$, la pente de la courbe devient douce et la vitesse de groupe s'annule. la branche inférieure se comporte d'une façon analogue à la courbe de la chaîne monoatomique. Ce qui vient d'être dit rend clair pourquoi la branche inférieure a reçu le nom d'acoustique.

La deuxième branche commence avec $k = 0$ depuis la valeur maximale de la pulsation $\omega_1 = \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)}$ qui avec la croissance de k descend vers le bas en atteignant avec $k = \pm\pi/(2a)$ la valeur de $\sqrt{2\beta/M_2}$. Cette branche est dite optique du fait que dans les cristaux ioniques les modes optiques à ondes longues peuvent interagir avec le rayonnement électromagnétique. Pour $k \to 0$ la vitesse de phase des vibrations optiques $v_{ph} = \omega_1/k \to \infty$, et la vitesse de groupe, $v_{gr} = d\omega_1/dk = 0$.

Comme le montre la figure 5.9 les deux branches sont séparées par la bande des fréquences interdites (hachurée sur la figure). donc, dans le domaine $\sqrt{2\beta/M_1} < \omega < \sqrt{2\beta/M_2}$ les équations du mouvement (5.46) ne possèdent pas de solution. Toutefois, si dans la chaîne on remplace par exemple un ou quelques atomes de masse M_2 par les atomes de masse M_1, i.e. si l'on introduit dans la structure des imperfections, alors dans le domaine des fréquences interdites apparaissent des solutions appelées *modes locaux*. Si dans l'équation (5.50) on pose $M_1 = M_2 = M$, la solution devient

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M}(1 \pm \cos ka)$$

ou

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \cos\frac{ka}{2}; \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \sin\frac{ka}{2}.$$

La solution à sinus coïncide avec celle de la chaîne monoatomique, et la solution à cosinus, comme on le voit sans peine (en vertu du fait que l'addition au nombre d'onde k de la grandeur π/a ne change rien) peut être négligée du fait qu'à chaque ω_1 correspond le mode déjà obtenu pour ω_2, et la largeur de la bande interdite $\Delta = (\sqrt{2\beta/M_2} - \sqrt{2\beta/M_1})$ s'annule si $M_1 = M_2$. De cette façon, pour $M_1 = M_2$ la bande des fréquences interdites disparaît.

Elucidons le sens physique de la différence entre les modes acoustiques et optiques des vibrations des atomes dans la chaîne. A cet effet comparons le rapport des amplitudes des vibrations u_1/u_2 et les phases des vibrations des atomes voisins de l'une et de l'autre branches. Lorsque les valeurs de k sont petites (pour $ka \ll 1$),

compte tenu de (5.47), et en portant la solution (5.55) pour $k = 0$ dans l'équation (5.48), on obtient

$$\left(\frac{u_{2n}}{u_{2n+1}}\right)_{ac} = \left(\frac{u_1}{u_2}\right)_{ac} = 1. \tag{5.57}$$

Il s'ensuit que dans la chaîne, les vibrations des atomes voisins sont en phase (avec leur centre de masse) et ont la même amplitude, i.e. que les *mailles se déplacent comme un entier*. Un tel type de vibrations est caractéristique d'une onde acoustique (fig. 5.10). La figure 5.10 et celles qui la suivent représentent à titre d'illustration

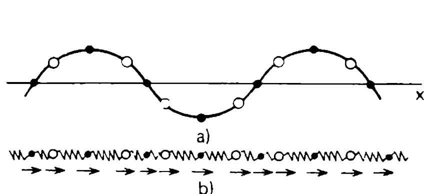


Fig. 5.10. Vibrations des atomes correspondantes au mode acoustique pour: $k = 0$:
a, transversales; *b*, longitudinales

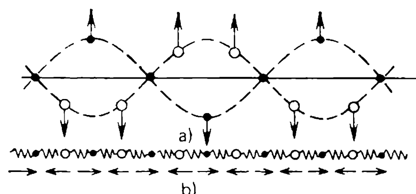


Fig. 5.11. Modes optiques des vibrations à ondes longues; les mouvements des atomes de masse M_1 et M_2 sont décalés de 180°:
a, transversales; *b*, longitudinales

aussi bien les ondes longitudinales que les ondes transversales des atomes d'une chaîne monodimensionnelle.

Si dans l'équation (5.48) on porte la solution (5.54) de la branche optique des vibrations pour $k = 0$, alors

$$u_1/u_2 = -M_2/M_1, \tag{5.58}$$

dans la maille les atomes vibrent dans des directions opposées (en opposition de phase), et le centre de masse de chaque maille qui comporte des atomes de deux sortes, reste en place (fig. 5.11) puisque, comme cela découle de (5.58), l'amplitude du déplacement du centre de masse des atomes dans la maille $u_1M_1 + u_2M_2 = 0$. Dans les vibrations optiques à ondes longues les atomes de masse M_1 forment un réseau qui se déplace comme un entier et le sous-réseau formé des atomes de masse M_2 se déplace d'une façon identique.

Pour établir l'allure du mouvement des atomes près de la limite de la zone de Brillouin [pour $k = \pi/(2a)$], construisons la relation entre le rapport des amplitudes u_1/u_2 et le nombre d'onde k pour les branches acoustique et optique (fig. 5.12).

D'après la figure 5.12, à l'approche de la limite de la zone le rapport des amplitudes de la branche acoustique tend vers l'infini, ce qui traduit la diminution de l'amplitude des vibrations des atomes légers; dans ces conditions, tout comme pour de petites valeurs de k,

les atomes voisins vibrent en phase (valeurs positives du rapport u_1/u_2). Avec $k = \pi/(2a)$ l'amplitude des vibrations des atomes légers s'annule, alors que les atomes lourds de masse M_1 vibrent avec un déphasage de 180° vis-à-vis des atomes voisins lourds (fig. 5.13, *a*).

Pour la branche optique le rapport u_1/u_2 en s'approchant de la valeur $k = \pi/(2a)$ tend vers zéro, les atomes voisins vibrent en opposition de phase (valeurs négatives du rapport u_1/u_2), tout comme pour de petites valeurs de k. Pour $k = \pi/(2a)$, le rapport $u_1/u_2 = 0$; dans ce cas seuls les atomes légers de masse M_2, d'amplitude u_2 et avec déphasage de 180° se déplacent par rapport aux atomes légers voisins (fig. 5.13, *b*).

De la sorte, *dans tout l'intervalle des nombres d'onde de 0 à $\pi/(2a)$, dans une chaîne constituée d'atomes de deux sortes, les vibrations se séparent en branches acoustique et optique: de plus, pour les modes*

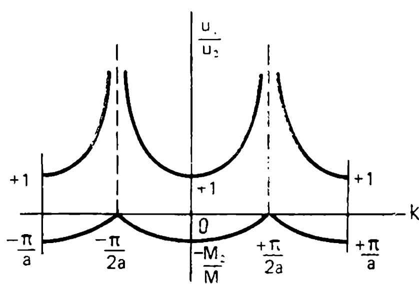


Fig. 5.12. Dépendance entre u_1/u_2 et le nombre d'onde k:
courbes supérieures — branche acoustique; courbes inférieures — branche optique

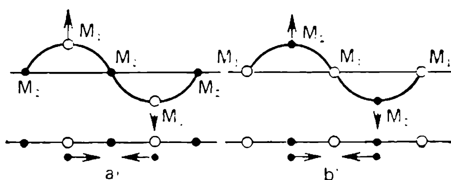


Fig. 5.13. Mouvement des atomes dans une chaîne diatomique pour le cas $k = 2\pi/a$:
a, branche acoustique; *b*, branche optique

acoustiques, les atomes de deux sortes se déplacent ensemble dans l'onde de compression (en phase). Pour les modes optiques des vibrations, les atomes voisins se déplacent en opposition de phase.

Si on envisage les vibrations optiques avec de petites valeurs de k (ondes longues) et si on admet que les charges des atomes alternent, leurs vibrations en opposition de phase provoquent le déplacement des ions, responsables d'une modification du moment dipolaire de la maille. Il en résulte le long de la chaîne la propagation d'une onde de polarisation électrique au nombre d'onde k. Montrons que les vibrations optiques apparaissent en cas de fréquences infrarouges et on peut les exciter par le rayonnement infrarouge.

Soit un cristal de NaCl composé d'ions Na^+ et Cl^-, placé dans un champ électrique d'intensité E, la direction du champ coïncidant avec la direction réticulaire [100] de la maille élémentaire cubique. Sous l'action du champ les anions Cl^- et les cations Na^+ se déplacent dans des directions opposées, ce qui produit un moment électrique

dipolaire moyen $P = N \mid Q \mid x = -E/(4\pi)$, d'où

$$E = -4\pi N \mid Q \mid x,$$

où N est la densité des ions; Q, la charge; x, le déplacement des ions sous l'action du champ.

Les ions de charges opposées subissent la force d'attraction coulombienne

$$F = \mid Q \mid E = -4\pi N Q^2 x,$$

qui tend à les remettre en position initiale. En introduisant l'accélération $\mathrm{d}^2x/\mathrm{d}t^2$ et en portant l'expression de la force dans la deuxième loi de Newton, on obtient l'équation

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + 4\pi N Q^2 x = 0, \tag{5.59}$$

où μ est la masse réduite d'une paire d'ions ($1/\mu = 1/M_1 + 1/M_2$).

Ceci est *l'équation du mouvement harmonique simple.* Par conséquent, près de la position d'équilibre, les charges subissent les vibrations de pulsation

$$\omega_\varepsilon = \left(\frac{4\pi Q^2 N}{\mu}\right)^{1/2}, \tag{5.60}$$

où ω_ε est la pulsation iono-plasmique qui correspond, si l'on pose $\beta = 1/2\ \mu\omega_\varepsilon^2$, à la pulsation $\omega_1 = \sqrt{2\beta\ (1/M_1 + 1/M_2)}$ de la branche optique pour $k = 0$.

L'évaluation de ω_ε conduit à la valeur égale à $\sim 2\cdot 10^{13}$ s^{-1}; cette pulsation se trouve dans le domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. En effet, les modes optiques des cristaux ioniques sont actifs dans ce domaine. Ceci se manifeste par l'absorption et l'émission du rayonnement infrarouge.

5.5. Vibrations des atomes d'un réseau tridimensionnel

Tout au début de ce chapitre nous avons dit que l'analyse quantitative des vibrations des atomes d'un solide tridimensionnel réel présente un problème de difficulté exceptionnelle. Pour comprendre les propriétés générales des modes normaux d'un tel corps, nous avons examiné au préalable le problème des vibrations des atomes d'une chaîne linéaire. Utilisons maintenant les résultats de cet examen pour décrire d'une façon qualitative les vibrations des atomes d'un réseau tridimensionnel.

Supposons qu'un tel réseau se compose d'atomes identiques de masse M et qu'un volume V d'un cristal compte N mailles de Bravais élémentaires. Chaque atome du réseau possédant 3 degrés de liberté, le cristal est caractérisé dans son ensemble par $3N$ degrés de liberté. Dans la résolution du problème en approximation harmoni-

que le déplacement de chaque j-ième atome vérifie l'équation du mouvement analogue à celle d'une chaîne composée d'atomes identiques, en y remplaçant le déplacement par le vecteur déplacement $\mathbf{u}_j$. Il en résulte que la description totale du spectre des vibrations d'un réseau tridimensionnel, compte tenu des degrés de liberté, demande un système de $3N$ équations du mouvement liées. La résolution d'un tel système est encore recherchée sous la forme des ondes progressives :

$$\mathbf{u}_j = A_k \varepsilon_\nu (\mathbf{k}) \exp [i (\mathbf{k}\mathbf{R}_j^0 - \omega t)], \qquad (5.61)$$

où maintenant $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde qui détermine la direction de la propagation de l'onde ; A_k, l'amplitude des vibrations ; $\varepsilon_\nu (\mathbf{k})$, le vecteur unité de polarisation du mode normal, qui décrit la direction dans laquelle se déplacent les ions ; $\mathbf{R}_j^0$, le rayon vecteur du j-ième atome dans une configuration équipondérale.

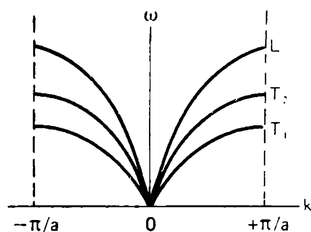


Fig. 5.14. Courbes de dispersion d'un réseau primitif tridimensionnel de Bravais

En portant la solution (5.61) dans le système de $3N$ équations du mouvement, on obtient le système d'équations homogènes par rapport aux amplitudes A_k, qui possède des solutions non triviales, si le déterminant constitué de coefficients affectés aux inconnues A_k est nul. Ce déterminant s'avère un polynôme en ω^2 de troisième degré et dans le cas général, possède trois racines qui doivent être réelles et positives. Si à l'état initial les atomes se trouvaient à l'état d'équilibre, les valeurs négatives n'ont pas de sens.

De la sorte, *chaque valeur du vecteur d'onde* $\mathbf{k}$ *donne lieu à trois modes de vibrations qui déterminent trois branches* (fig. 5.14) *des relations de dispersion* :

$$\omega = \omega\ \mathbf{k}_\nu (\nu = 1, 2, 3). \qquad (5.62)$$

L'un des trois modes L correspond à l'onde longitudinale, et les deux autres, T_1 et T_2, aux ondes transversales. Dans un milieu isotrope, les solutions sont choisies de façon que le vecteur de polarisation $\varepsilon_\nu (\mathbf{k})$ et de déplacement des atomes soient parallèles au vecteur $\mathbf{k}$ pour l'onde longitudinale, et lui perpendiculaires pour les ondes transversales.

Pour trouver l'intervalle de variation et la détermination du nombre des valeurs admissibles des vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ utilisons encore la condition cyclique de Born-von Karman, et supposons à cet effet que le cristal a la forme d'un parallélépipède d'arêtes $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$, où $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}$, $\mathbf{a}_2 = \mathbf{b}$, $\mathbf{a}_3 = \mathbf{c}$ sont les vecteurs du réseau direct, et N_1, N_2, N_3, de grands nombres entiers. Conformément à la condition cyclique écrivons pour chaque déplacement

$$u_j (\mathbf{R}_j^0 + N_i \mathbf{a}_i) = u_j (\mathbf{R}_j^0) \quad (i = 1, 2, 3). \qquad (5.63)$$

Alors, les valeurs permises des vecteurs doivent satisfaire à la condition

$$\exp\,[i\,(N_i\,\mathbf{ka}_i)] = 1, \tag{5.64}$$

d'où

$$\mathbf{ka}_i = 2\pi n_i/N_i \ (n_i \text{ est un nombre entier}), \tag{5.65}$$

ou

$$\mathbf{k} = 2\pi\left(\frac{n_1}{N_1}\,\mathbf{a}^* + \frac{n_2}{N_2}\,\mathbf{b}^* + \frac{n_3}{N_3}\,\mathbf{c}^*\right), \tag{5.66}$$

où $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ sont les vecteurs du réseau réciproque.

On peut montrer que les variations de **k** peuvent être bornées par les limites d'une zone de Brillouin (mailles de Wigner-Seitz):

$$-\frac{\pi}{a} \leqslant \mathbf{k} \leqslant +\frac{\pi}{a}. \tag{5.67}$$

Il est clair que le *nombre de valeurs admissibles dans l'intervalle* (5.67) *qui satisfont à la condition* (5.64) *est égal au nombre de mailles élémentaires N dans le cristal*; les valeurs permises de **k** sont uniformément réparties dans l'espace k de densité $V/(2\pi)^3$.

Dans le cas des vibrations des atomes d'un réseau tridimensionnel de base, lorsqu'une maille élémentaire compte r atomes (système à $3rN$ degrés de liberté) la résolution du système de $3rN$ équations détermine l'existence de $3r$ branches de vibrations, et les relations de dispersion de ces branches peuvent être mises sous la forme

$$\omega = \omega_{\mathbf{k}}^{s}{}^{\nu} \ (\nu = 1,\ 2,\ 3;\ s = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ r). \tag{5.68}$$

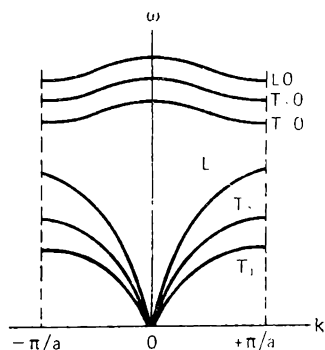


Fig. 5.15. Courbes de dispersion d'un réseau tridimensionnel de base:

T_1 et T_2, courbes qui correspondent aux modes transversaux acoustiques; L, aux modes longitudinaux

Les trois branches inférieures (fig. 5.15) qui pour de petits k tendent linéairement vers zéro, sont dites acoustiques, alors que les $(3r - 3)$ branches restantes sont dites optiques; parmi celles-ci on distingue également des branches des vibrations longitudinales et transversales. La vitesse de propagation des ondes longitudinales est plus grande que celle des ondes transversales du fait que les pulsations des vibrations des ondes longitudinales sont plus grandes que celles des ondes transversales ($\omega_L > \omega_{T_2} > \omega_{T_1}$).

Ainsi, dans le cas le plus général d'un réseau de base le mouvement des atomes peut être présenté comme la *superposition de $3rN$ vibrations normales, ou modes*. Du point de vue mécanique, chaque

vibration normale présente un oscillateur harmonique pour lequel les coordonnées normales $q_{\mathbf{k},s}$ vérifient l'équation

$$\ddot{q}_{\mathbf{k},s} + [\omega(\mathbf{k}, s)]^2 q_{\mathbf{k},s} = 0. \qquad (5.69)$$

L'énergie totale des vibrations d'un cristal est égale à la somme des énergies des vibrations de 3rN oscillateurs harmoniques qui n'interagissent pas entre eux. Tout comme dans le cas unidimensionnel il est encore facile de réaliser une généralisation quantique, alors, à chaque oscillateur qui vibre avec une pulsation $\omega(\mathbf{k}, s)$ il faut associer une énergie

$$E_{\mathbf{k},s} = \hbar\omega(\mathbf{k}, s)[n(\mathbf{k}, s) + {}^1/_2] \ (n(\mathbf{k}, s) = 0, 1, 2, 3, \ldots; \\ e = 1, 2, 3, \ldots, r). \qquad (5.70)$$

L'énergie totale, somme des énergies cinétique et potentielle, devient

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{s} E_{\mathbf{k},s} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{s} [n(\mathbf{k}, s) + {}^1/_2]\hbar\omega(\mathbf{k}, s) + U_0, \qquad (5.71)$$

où U_0 est l'énergie potentielle à l'état d'équilibre.

Ainsi, *nous avons ramené les vibrations des atomes d'un réseau cristallin fortement liés entre eux à l'ensemble des ondes faiblement liées au vecteur d'onde* **k** *et à la pulsation* $\omega(\mathbf{k}, s)$, qui se propagent dans tout le volume du cristal. A chaque onde nous avons fait correspondre un oscillateur qui vibre avec la pulsation $\omega(\mathbf{k}, s)$.

Les processus dont les solides sont le siège, liés aux vibrations des atomes du réseau cristallin se présentent d'une façon particulièrement simple si l'on recourt à l'une des généralisations fondamentales de la mécanique quantique. A la base de cette généralisation il y a l'idée de Louis de Broglie suivant laquelle à chaque onde de pulsation ω et de vecteur d'onde **k** on peut associer une particule d'énergie $E = \hbar\omega$ et d'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Ainsi, on peut envisager les ondes lumineuses (électromagnétiques) comme des oscillateurs quantiques de rayonnement ou admettre qu'elles se composent de particules ou quanta nommées *photons*. Chaque photon possède une énergie $\hbar\omega$. D'une façon analogue, si l'on considère la formule (5.70) de l'énergie d'un oscillateur quantique, alors on peut envisager une onde acoustique de vecteur d'onde **k** et de polarisation s en tant qu'un ensemble des $n(\mathbf{k}, s)$ quanta chacun d'énergie $\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$ plus l'énergie de l'état fondamental ${}^1/_2\,\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$. Ces quanta (particules du son) d'une onde acoustique s'appellent *phonons*. La quantité $\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$ présente, évidemment, la portion d'énergie d'excitation minimale au-dessus du niveau fondamental ${}^1/_2\,\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$. Un phonon étant porteur de l'énergie minimale, il est considéré comme une excitation élémentaire. Une excitation « complexe » n'est simplement qu'une excitation comportant de nombreux phonons. *Les mouvements collectifs des atomes dans un cristal constituent des ondes*

acoustiques, et les excitations qui leur correspondent, les quanta du son ou les phonons.

Ce qui vient d'être dit entraîne qu'on peut exciter chaque mode de vibrations à pulsation classique ω (**k**, s) à l'aide d'un nombre entier de quanta d'énergie $\hbar\omega$ (**k**, s). La quantité n (**k**, s) de la formule (5.70) a un sens bien simple: c'est le nombre de phonons de la sorte donnée d'impulsion **n p** et d'énergie $\hbar\omega$ (**k**, s). Dans de nombreux problèmes liés aux propriétés thermiques des solides il faut connaître le nombre moyen de phonons $\langle n$ (**k**, $s)\rangle$ d'énergie $\hbar\omega$ (**k**,s) présents à la température T dans le mode des vibrations donné. Pour calculer $\langle n$ (**k**, $s)\rangle$ utilisons l'expression de l'énergie moyenne d'un oscillateur quantique, obtenu par Planck:

$$\langle E\rangle = \frac{\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)}{\exp\left[\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)/(kT)-1\right]} + \frac{\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)}{2}. \qquad (5.72)$$

Dans le calcul du nombre moyen $\langle n$ (**k**, $s)\rangle$ le terme $\hbar\omega$ (**k**, $s)/2$ peut être omis puisqu'il ne dépend pas de la température. D'après (5.72)

$$\langle n(\mathbf{k},\ s)\rangle = \frac{\langle E\rangle}{\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)} = \frac{1}{\exp\left[\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)/(kT)-1\right]}. \qquad (5.73)$$

Cette expression détermine également la *distribution des phonons qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein.*

Ainsi, dans une maille de l'espace de phase de volume $(2\pi\hbar)^3$ et d'énergie $\hbar\omega$ (**k**, s) le nombre moyen de phonons est déterminé par l'expression (5.73).

Un solide peut posséder des phonons acoustiques aussi bien qu'optiques. La fréquence des vibrations des phonons optiques étant toujours plus élevée que celle des vibrations des phonons acoustiques, *l'énergie des phonons optiques est plus élevée que celle des phonons acoustiques.* C'est pourquoi aux températures très basses les phonons acoustiques sont seuls à être excités.

Dans de nombreux cas l'introduction du concept des phonons permet d'examiner un solide en tant qu'une *boîte pleine de « gaz » de phonons.* Dans une telle boîte les phonons se déplacent comme les *particules d'un gaz ordinaire* d'une paroi à l'autre, entrent en collision, l'interaction déterminant la création ou la destruction des phonons. Le gaz des phonons n'est pas un gaz ordinaire. Dans un solide, *le nombre de phonons n'est pas constant, ils sont d'autant plus nombreux que la température est plus élevée,* et à l'approche du zéro leur nombre tend également vers zéro.

En conclusion notons que de nos jours l'outil le plus puissant de l'observation expérimentale des ondes dans un réseau est la diffusion inélastique des neutrons thermiques sur les phonons. Les énergies et les impulsions des neutrons thermiques et des phonons sont

comparables entre elles. Dans une collision inélastique un neutron perd ou acquiert une part notable de son énergie, ce qui rend possible la détermination aussi bien de la variation de la longueur d'onde (de l'énergie), que de la variation de la direction (de l'impulsion). Si un phonon isolé est excité ou disparaît à la suite d'une collision avec un neutron, la variation de la longueur d'onde d'un neutron détermine l'énergie et la fréquence du phonon, et la variation de l'impulsion du neutron, le nombre d'onde du phonon.

L'étude des vibrations du réseau à l'aide de la diffusion des neutrons doit tenir compte de la loi de conservation de l'énergie dans la diffusion inélastique du neutron thermique

$$\frac{\hbar^2}{2m_n}(\mathbf{k}_i^2 - k_j^2) = \hbar\omega_{\mathbf{k}},$$

où $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_j$ sont respectivement les vecteurs d'onde initial et final du neutron ; m_n, sa masse ; ω_k, la pulsation du phonon dans le réseau à vecteur d'onde $\mathbf{k}$. En mesurant exactement $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_j$, ainsi que les pertes énergétiques du faisceau neutronique, on peut déterminer expérimentalement la liaison entre ω et k, i.e. la relation de dispersion des ondes dans le réseau. L'utilisation de la diffusion inélastique des phonons permet d'étudier non seulement les spectres des phonons, mais encore les spectres des magnons et d'autres excitations thermiques, ainsi que l'interaction de force des atomes pour obtenir les valeurs numériques des constantes de force. Les domaines d'application de cette méthode ne cessent de s'étendre.

CHAPITRE 6

PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES SOLIDES

6.1. Capacité calorifique des solides

Loi de Dulong et Petit. Quelle que soit la température T les atomes d'un solide effectuent des vibrations thermiques autour de leurs positions d'équilibre moyennes. Si l'on chauffe un solide, la chaleur qu'il absorbe est débitée pour élever l'intensité de l'agitation thermique. On peut montrer qu'aux températures modérément élevées l'amplitude des vibrations thermiques des atomes croît en fonction de $T^{1/2}$.

Pour comprendre les propriétés principales de l'agitation thermique dans les solides on peut examiner le comportement de la chaleur spécifique ou massique (capacité thermique ou calorifique) en fonction de la température. Par définition, la chaleur spécifique d'un corps rapportée à 1 mole est l'énergie qu'il faut communiquer à 1 mole de matière pour élever sa température de 1 K. On en tire la chaleur spécifique dans un volume constant:

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V , \tag{6.1}$$

lorsque l'énergie du système varie de ∂E, sa température varie de ∂T.

Les savants français P. Dulong et A. Petit ont établi expérimentalement en 1819 la loi d'après laquelle sous des températures suffisamment élevées la capacité calorifique de tous les solides est une grandeur constante qui ne dépend pas de la température et qui vaut environ 25 J/(mole·K). Cela signifie qu'*en chauffant d'un kelvin un solide quelconque chacun de ses atomes absorbe la même quantité d'énergie.*

Ce fait frappant peut être expliqué dans le cadre de la physique classique, si l'on part de la loi connue de la distribution régulière de l'énergie suivant les degrés de liberté. Si l'énergie relative à chaque degré de liberté du système est égale à $kT/2$, où $k = 1{,}3807 \cdot 10^{-23}$ J $\times$ $\times$ K^{-1} est la constante de Boltzmann, alors, en vertu de cette loi, l'*énergie moyenne d'un tel système est égale au produit du nombre de degrés de liberté par* $kT/2$. Le résultat justifié pour des gaz parfaits peut être étendu aux systèmes de particules dans le cas où les forces

de leur interaction sont harmoniques, i.e. elles obéissent à la loi de Hooke.

On peut alors choisir comme modèle un solide dont les atomes effectuent dans les nœuds du réseau cristallin de faibles vibrations autour de la position d'équilibre. Chaque atome indépendamment des voisins vibre dans trois directions réciproquement perpendiculaires. il possède trois degrés de liberté vibratoires indépendants. Comme nous l'avons établi au chapitre précédent, un tel atome peut être identifié à un ensemble de trois oscillateurs harmoniques linéaires.

Dans les vibrations des oscillateurs l'énergie cinétique subit une transformation progressive en énergie potentielle, et l'énergie potentielle, en énergie cinétique. Puisque l'énergie cinétique moyenne qui vaut $k_BT/2$ par degré de liberté reste invariable, alors que l'énergie potentielle moyenne est égale exactement à l'énergie cinétique moyenne, l'énergie totale moyenne d'un oscillateur est égale à la somme des énergies potentielle et cinétique et vaut k_BT_1.

Si un cristal est constitué de N_A atomes ($N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mole^{-1} est la constante d'Avogadro), en présence de trois degrés de liberté vibratoires de chaque atome le cristal représente un système à $3N_A$ degrés de liberté. Alors, l'énergie thermique moyenne totale d'un tel système est :

$$E = 3N_Ak_BT. \tag{6.2}$$

On en tire la capacité molaire en tant qu'accroissement de l'énergie qui correspond à la montée de la température de 1 K :

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3N_Ak_B = 3R. \tag{6.3}$$

Ici $R = 8{,}314$ J·mole^{-1}·K^{-1} est la *constante molaire du gaz*. Ainsi, (6.3) entraîne que $c_V = 25$ J·mole^{-1}·K^{-1}. Ce résultat s'accorde avec les données établies expérimentalement pour de nombreux solides. Notons que dans la physique classique un métal est envisagé en tant qu'un ensemble des atomes vibrants et des électrons libres. Les atomes sont considérés comme oscillateurs harmoniques entre lesquels se déplacent en translation les électrons libres; chaque électron possède trois degrés de liberté. Compte tenu de l'énergie d'un électron et en vertu de la loi de la distribution régulière de l'énergie suivant les degrés de liberté, la capacité calorifique moyenne totale d'un tel système s'écrit

$$E = 3N_Ak_BT + 3Nk_BT/2. \tag{6.4}$$

où N est le nombre d'électrons libres.

Supposons qu'il s'agit d'un métal monovalent, i.e. $N = N_A$; il vient

$$E = 3N_Ak_BT + 3N_Ak_BT/2 = {}^9/_2\, N_Ak_BT = {}^9/_2\, RT. \tag{6.5}$$

On en tire $c_V = {}^9/_2\, R = 37{,}6$ J·mole^{-1}·K^{-1}, i.e. que la théorie classique donne une chaleur spécifique 1,5 fois plus grande que celle fournie par les données expérimentales. Ceci a incité les physiciens en interprétant la loi de Dulong et Petit de conclure que les **électrons libres ne contribuent pas à la chaleur spécifique du métal.**

Théorie de la chaleur spécifique d'Einstein. Les données expérimentales et théoriques s'accordent bien seulement aux températures suffisamment élevées. Il s'est avéré qu'aux basses températures les écarts de la loi de Dulong et Petit et la relation thermique entre les chaleurs spécifiques des solides dans une large marge, y compris les basses températures, est de la forme représentée sur la figure 6.1. Cette figure montre qu'aux basses températures la chaleur spécifique n'est pas constante, elle augmente avec la température de zéro à la valeur déterminée par la loi de Dulong et Petit. Pour expliquer cette dépendance entre la capacité calorifique et la température les idées classiques ne suffisent déjà plus et il faut recourir aux notions de la statistique quantique.

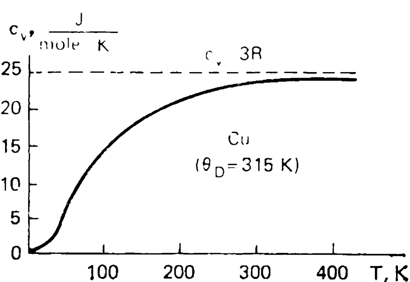


Fig. 6.1. Dépendance entre la chaleur spécifique et la température

En 1907 Einstein a proposé le modèle qui a permis de donner une explication qualitative au comportement de la capacité calorifique. En choisissant le modèle il partait de l'hypothèse quantique de M. Planck. Pour résoudre le problème mathématique de la distribution spectrale de l'intensité du rayonnement d'un corps noir, Planck a émis l'hypothèse (1900) qui contredit radicalement tout système des idées de la physique classique. D'après cette hypothèse l'énergie des systèmes microscopiques (atomes, molécules) peut prendre seulement des valeurs quantiques discrètes finies: $E = n\varepsilon$, où $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ est un nombre entier positif; $\varepsilon = h\nu = \hbar\omega$, le *quantum d'énergie* élémentaire; ν, la fréquence; ω, la pulsation; $h = 2\pi\hbar$, la constante universelle (*constante de Planck*).

Dans un solide, les niveaux énergétiques d'un atome considéré comme un oscillateur harmonique, forment une certaine échelle énergétique constituée de gradins équidistants de hauteur $\hbar\omega$. Cette allure discrète des niveaux énergétiques explique d'emblée l'écart indiqué ci-dessus, enregistré par la capacité calorifique aux basses températures par rapport à la valeur déterminée par la loi de Dulong et Petit.

Pour interpréter l'allure de la chaleur spécifique visualisée par la figure 6.1 Einstein s'inspirait de deux hypothèses suivantes:

1) un solide présente un ensemble des oscillateurs harmoniques identiques qui vibrent indépendamment l'un de l'autre avec la pulsation ω dans trois directions réciproquement perpendiculaires;

2) l'énergie des oscillateurs est quantifiée selon Planck.

Pour déterminer la relation entre la capacité calorifique et la température T, il faut connaître comment l'énergie thermique d'un corps dépend de la température. Le problème se ramène donc au calcul de l'énergie moyenne des vibrations de l'atome dans l'une des trois directions réciproquement perpendiculaires. En multipliant le résultat par le nombre d'atomes et par 3 (suivant les trois composantes du mouvement) on obtient l'énergie thermique totale. La formule de la valeur moyenne de l'énergie d'un oscillateur harmonique linéaire a été déjà déduite par Planck qui considérait qu'en équilibre thermique les états à telle ou telle valeur d'énergie se présentent avec une probabilité relative déterminée par le *facteur de Boltzmann* $e^{\hbar\omega/(k_BT)}$, et il faut tenir compte non pas de toutes les énergies, mais seulement de leurs valeurs discrètes du type $n\varepsilon$ ($n = 0, 1, 2, 3, \ldots$).

Si l'on admet que le nombre d'oscillateurs qui vibrent avec une énergie $n\hbar\omega$ est proportionnel à $e^{-n\hbar\omega/(k_BT)}$, alors l'énergie moyenne d'un oscillateur quantique ou d'un mode de vibrations (moyen, par définition) peut être décrite par l'expression:

$$\langle E\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/(k_BT)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/(k_BT)}} = \frac{\hbar\omega\,(e^{-\hbar\omega/(k_BT)} + 2e^{-2\hbar\omega/(k_BT)} + \ldots)}{1 + e^{-\hbar\omega/(k_BT)} + e^{-2\hbar\omega/(k_BT)} + \ldots}. \quad (6.6)$$

En introduisant une nouvelle variable $x = -\hbar\omega/(k_BT)$, on obtient après la transformation:

$$\langle E\rangle = \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln (1 + e^x + e^{2x} + \ldots) = \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1-e^x} = \frac{\hbar\omega}{e^x - 1},$$

et finalement

$$\langle E\rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_BT)} - 1}. \quad (6.7)$$

Nous avons déjà utilisé cette expression au chapitre 5 sans la déduire, pour calculer le nombre moyen de phonons $\langle n(\mathbf{k}, s)\rangle$ d'énergie $\hbar\omega \times \times (\mathbf{k}, s)$, qui correspondent pour le mode de vibrations donné à la température T.

De la sorte, si un solide compte N_A atomes, l'énergie thermique totale déterminée par les vibrations du réseau

$$E = 3N_A\langle E\rangle = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_BT)} - 1}. \quad (6.8)$$

On tire de (6.8) la forme générale de l'expression de la capacité calorifique molaire

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2} e^{\hbar\omega/(k_B T)}. \tag{6.9}$$

Considérons deux cas limites:

1. *Températures élevées* $(k_B T) \gg \hbar\omega$.

La formule (6.9) peut alors être simplifiée en développant le dénominateur en série:

$$(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2 = \left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \ldots - 1\right)^2 \approx \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2.$$

L'exponentielle $e^{\hbar\omega/(k_B T)}$ qui figure au numérateur tend vers l'unité. Alors, la formule (6.9) devient

$$c_V \approx 3N_A k_B = 3R \approx 25 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Nous voyons donc qu'aux températures élevées la formule (6.9) conduit à la loi de Dulong et Petit. L'énergie moyenne totale $E = 3N_A k_B T$ [voir (6.8)] est proche de la formule classique.

2. *Températures basses* $(k_B T \ll \hbar\omega)$.

$e^{\hbar\omega/(k_B T)} \gg 1$ et l'unité au dénominateur peut être négligée, alors

$$c_V = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\hbar\omega/(k_B T)}. \tag{6.10}$$

Il s'ensuit de (6.10) que lorsque la température d'un solide tend vers zéro le facteur exponentiel s'avère dominant, de sorte que la chaleur spécifique tend vers zéro suivant la loi $e^{-\hbar\omega/(k_B T)}$.

La cause principale de la décroissance de la chaleur spécifique est due à la loi de la distribution régulière de l'énergie qui, selon les degrés de liberté, n'est pas justifiée aux basses températures. A la température qui tend vers 0, lorsque $k_B T \ll \hbar\omega$, l'énergie moyenne d'un oscillateur $\langle E \rangle = \hbar\omega\, e^{-\hbar\omega/(k_B T)}$ tombe à zéro avec une rapidité exponentielle, alors que d'après la loi de la distribution régulière elle doit diminuer jusqu'à zéro suivant une allure linéaire (fig. 6.2). De cette façon si le choix de la pulsation ω est convenable, en effet, le modèle d'Einstein décrit bien aux basses températures la décroissance brutale de la chaleur spécifique.

La température Θ_E à laquelle commence la décroissance rapide de la capacité calorifique, qui s'appelle *température caractéristique d'Einstein*, est déterminée par la proximité de $k_B T$ de $\hbar\omega_E$:

$$\hbar\omega_E = k_B \Theta_E. \tag{6.11}$$

Si l'on pose $\omega_E = 2\cdot 10^{13}$ s^{-1} ; $\hbar = 1{,}05\cdot 10^{-34}$ J·s, alors $\Theta_E \approx 150$ K. La température d'Einstein réelle dépend des propriétés des matériaux, pour la plupart des solides elle est de l'ordre de 10^2 K, mais il

existe des corps (béryllium, diamant) pour lesquels Θ_E est anomalement élevée (supérieure à 1000 K). Ce fait est lié à ce que dans la formule (6.11) de la température d'Einstein figure la pulsation des vibrations de l'oscillateur, qui pour simplifier peut s'écrire sous la forme

$$\omega = \omega_{max} = (4\beta/M)^{1/2}, \quad (6.12)$$

où β est la constante de force caractéristique des forces d'interaction entre les atomes ; M, la masse de l'atome.

On voit de la formule (6.12) que plus le cristal est rigide, i.e. que plus la fixation des atomes à la position d'équilibre est solide, et

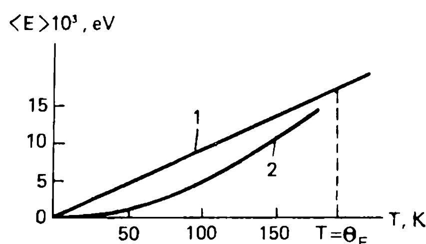


Fig. 6.2. Relation entre l'énergie moyenne d'un oscillateur et la température à $T < \Theta_E$:

1, oscillateur classique ; *2*, oscillateur quantique (sans tenir compte de l'énergie nulle)

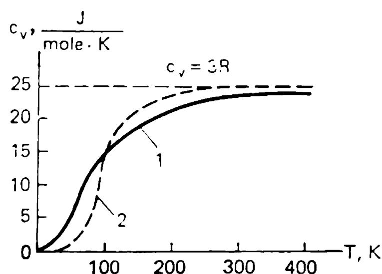


Fig. 6.3. Relation entre la capacité calorifique et la température :

1, courbe expérimentale ; *2*, courbe de calcul d'après la formule d'Einstein

plus la masse de l'atome est petite, plus la pulsation de leurs vibrations est élevée, et par suite, plus la température d'Einstein est haute.

La température Θ_E est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un cristal. Aux températures inférieures à la valeur critique $T \ll \Theta_E$, il faut procéder à l'analyse quantique. Pour $T \gg \Theta$, la quantification de l'énergie peut ne pas être prise en compte et l'analyse peut se faire à partir des idées classiques ordinaires.

Théorie de Debye de la capacité calorifique. La formule de la chaleur spécifique (6.9) obtenue par Einstein s'accorde bien avec l'expérience pour $T \approx \Theta_E$, mais ce n'est pas le cas pour des températures plus basses. La capacité calorifique calculée d'après Einstein diminue avec la température plus vite qu'en réalité (fig. 6.3). L'expérience montre qu'au moins pour les diélectriques aux basses températures (pour $T \to 0$) la capacité thermique varie non pas suivant une allure exponentielle, mais comme T^3.

La divergence entre l'expérience et la théorie est due à ce que le modèle d'Einstein du solide supposait que chaque atome pris isolé-

ment effectue des vibrations harmoniques de pulsation ω indépendamment des autres atomes. En fait, les atomes d'un solide ne peuvent pas vibrer avec la même pulsation étant fortement liés entre eux.

Le pas suivant dans le développement de la théorie quantique de la chaleur spécifique a été fait par P. Debye (1912). Pour voir clair dans la théorie de Debye revenons aux résultats du Ch. 5 sur les vibrations des atomes d'un réseau cristallin. Nous avons ramené les vibrations des atomes fortement liés entre eux à l'ensemble des ondes faiblement liées avec le vecteur d'onde **k** et la pulsation φ (**k**, s) se propageant dans tout le volume du cristal. Nous avons fait correspondre un oscillateur harmonique vibrant avec une pulsation ω (**k**, s) à chaque onde (ou mode de vibrations normal) de cette sorte ; tous les atomes du solide participent à son mouvement. En vertu de la formule de Planck, l'énergie moyenne d'un tel oscillateur

$$\langle E_{\mathbf{k},s}\rangle = \hbar\omega(\mathbf{k}, s)\,[n(\mathbf{k}, s) + {}^1/_2].$$

Dans le cas de l'approche harmonique, chaque oscillateur vibrant indépendamment des autres, l'énergie totale des vibrations du cristal (l'énergie thermique), dans le cas général à la température T, est égale à la somme des énergies $3rN$ des oscillateurs harmoniques qui n'interagissent pas entre eux [modes des vibrations isolés, formule (5.71)] :

$$E = \sum_{s=1}^{3r}\sum_{\mathbf{k}}\langle E_{\mathbf{k},s}\rangle = \sum_{s=1}^{3}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)/(k_{\mathrm{B}}T)}-1} + \sum_{s=4}^{3r}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)/(k_{\mathrm{B}}T)}-1} = \langle E_{\mathrm{a}}\rangle + \langle E_0\rangle. \quad (6.13)$$

Ici $\langle E_{\mathrm{a}}\rangle$ et $\langle E_0\rangle$ sont les valeurs équipondérales des énergies des vibrations acoustiques et optiques du réseau :

$$\langle E_{\mathrm{a}}\rangle = \sum_{s=1}^{3}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)/k_{\mathrm{B}}T)}-1}; \quad (6.14)$$

$$\langle E_0\rangle = \sum_{s=4}^{3r}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)/(k_{\mathrm{B}}T)}-1} \quad (6.15)$$

Dans les formules (6.14) et (6.15) la sommation porte sur toutes les valeurs permises du vecteur d'onde **k** dans la zone de Brillouin de la s-ième branche du spectre. La réalisation directe de cette opération est extrêmement compliquée, mais il est possible d'obtenir une résolution approximative de ce problème. C'est Debye qui a envisagé le premier un solide formé de N atomes identiques comme un

milieu élastique continu dans lequel l'agitation thermique se ramène aux vibrations acoustiques des fréquences les plus différentes des ondes élastiques en propagation. Debye a conservé d'idée principale d'Einstein en la complétant par l'hypothèse que les oscillateurs harmoniques vibrent avec des pulsations différentes, mais leur énergie est également quantifiée d'après Planck. Alors, l'énergie thermique totale d'un cristal constitué de N atomes identiques est exprimée par la formule (6.14). Remplaçons dans celle-ci la sommation par rapport à **k** par l'intégration. On peut le faire puisque dans la zone de Brillouin le nombre des valeurs permises du vecteur d'onde **k** [voir (5.67)] est très grand et égal à N: **k** varie d'une façon quasi continue et, donc, la variation de la pulsation $\omega(\mathbf{k})$ dans la branche acoustique (voir fig. 5.15) est aussi quasi continue de 0 à ω_{max}. Il vient

$$E_a = \int \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \, dN, \tag{6.16}$$

où dN est le nombre de vibrations normales dans l'intervalle de k à $k + dk$ et l'intégration porte sur la zone de Brillouin. Pour calculer dN découpons dans l'espace k une couche d'épaisseur dk comprise entre les sphères de rayons k et $k + dk$ (fig. 6.4). Le volume d'une couche sphérique

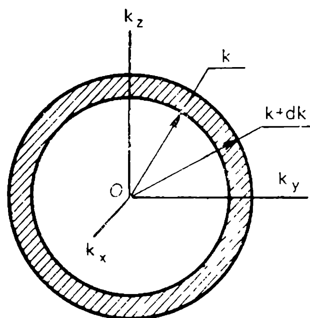


Fig. 6.4. Couche sphérique d'épaisseur dk dans l'espace des nombres d'onde

$$dV_k = \frac{4\pi}{3}(k + dk)^3 - \frac{4\pi}{3}k^3 \approx 4\pi k^2 \, dk.$$

Divisons le volume de cette couche en mailles de façon que le volume de chacune d'elles contient une valeur permise de k. Nous avons vu (Ch. 5) que dans l'intervalle (5.67) le nombre de valeurs admissibles du nombre d'onde k est égal dans un cristal au nombre N de mailles élémentaires (dans notre cas, tout simplement au nombre N d'atomes) ; la distribution des valeurs permises de k dans l'espace k est alors uniforme et a une densité $V/(2\pi)^3$, où $V = N_1\mathbf{a} \times \times N_2\mathbf{b} \cdot N_3\mathbf{c}$ est le volume du cristal. Il s'ensuit que dans l'espace k une valeur permise de k correspond à une maille de volume [voir (5.65)] :

$$dV = dk_x \, dk_y \, dk_z = \frac{2\pi}{N_1 \mathbf{a}} \frac{2\pi}{N_2 \mathbf{b}} \frac{2\pi}{N_3 \mathbf{c}} = \frac{(2\pi)^3}{V}.$$

Dans une couche sphérique de volume dV_k le nombre de telles mailles dans une branche acoustique

$$dN = \frac{dV_k}{dV} = \frac{4\pi V k^2 \, dk}{8\pi^3} = \frac{V k^2 \, dk}{2\pi^2}. \tag{6.17}$$

Le modèle de Debye suppose que la vitesse du son est la même pour toutes les longueurs d'onde et ne dépend pas de la direction de polarisation, i.e. que les trois branches acoustiques vérifient la loi de dispersion linéaire:

$$\omega(\mathbf{k}, s) = v_s k \quad (s = 1, 2, 3), \tag{6.18}$$

où v_s est la vitesse du son (une constante). Alors,

$$k^2 \, \mathrm{d}k = \frac{1}{(v_s)^3} \omega^2 \, d\omega, \tag{6.19}$$

et par conséquent, dans l'intervalle de ω à $\omega + \mathrm{d}\omega$ le nombre de vibrations normales

$$\mathrm{d}N = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(v_s)^3} \omega^2 \, \mathrm{d}\omega. \tag{6.20}$$

La relation

$$\frac{\mathrm{d}N}{V \, \mathrm{d}\omega} = \rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 (v_s)^3} \tag{6.21}$$

est la densité des modes de vibrations du réseau d'une des polarisations, i.e. le nombre de modes de vibrations normaux qui correspondent à l'intervalle unité de pulsation du cristal de volume unité. La fonction $\rho(\omega)$ s'appelle souvent *fonction spectrale de la distribution des pulsations.*

Puisqu'un solide peut donner lieu à trois types de vibrations acoustiques, une longitudinale à la vitesse du son v_l, et deux transversales à la vitesse du son v_t (dans le cas isotrope les vitesses des deux modes transversaux sont identiques), la fonction spectrale de distribution dans l'intervalle $\mathrm{d}\omega$, en vertu du fait que la densité de tous les modes est égale à la somme des densités des modes isolés, est déterminée par l'expression:

$$G(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_l^3} + \frac{2\omega^2}{2\pi^2 v_t^3} = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}, \tag{6.22}$$

où v_s donnée par la condition

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3}\right], \tag{6.23}$$

est la vitesse du son moyennée suivant les directions cristallographiques et les types des vibrations.

En utilisant (6.22) écrivons la formule (6.16) de E_a sous la forme

$$\int_0^{\omega_D = v_s k_D} VG(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \, \mathrm{d}\omega. \tag{6.24}$$

Dans (6.24) Debye a remplacé l'intégration sur la première zone de Brillouin par l'intégration sur la sphère de rayon k_D choisi de façon

que cette sphère contienne exactement N valeurs permises des vecteurs d'onde **k**. Cela signifie que son rayon k_D se calcule d'après l'expression:

$$\frac{4\pi}{3} k_D^3 = N \frac{(2\pi)^3}{V}, \tag{6.25}$$

où $(2\pi)^3/V = dV$ est le volume de l'espace k qui correspond à un vecteur d'onde permis. Alors

$$k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \tag{6.26}$$

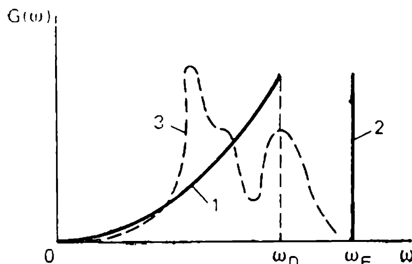


Fig. 6.5. Relation $G(\omega) = f(\omega)$:
1, approximation de Debye; *2*, approximation d'Einstein; *3*, spectre vrai des vibrations du réseau (qualitatif)

Si $N/V \sim 10^{23}$ cm^{-3}, alors $k_D = 2 \cdot 10^8$ cm^{-1}, ce qui coïncide d'après l'ordre de grandeur avec les dimensions de la zone de Brillouin, et la longueur minimale de l'onde $\lambda_D = 2\pi/k_D = 3 \cdot 10^{-8}$ cm est de l'ordre de la constante a du réseau cristallin. Les ondes à $\lambda < 2a$ ne peuvent pas se propager dans le réseau, et dans ce modèle la pulsation maximale ou *pulsation de Debye* des vibrations par rapport à laquelle on calcule l'intégrale de (6.16)

$$\omega_D = v_s k_D \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}. \tag{6.27}$$

Sous les hypothèses avancées par Debye la fonction de distribution spectrale de toutes les pulsations est décrite par l'expression:

$$G(\omega) = \begin{cases} \dfrac{3}{2\pi^2 v_s^2}\,\omega^2 = A\omega^2 & (\text{avec } \omega \leqslant \omega_D), \\ 0 & (\text{avec } \omega > \omega_D), \end{cases} \tag{6.28}$$

dont la somme s'écrit:

$$\int_0^{\omega_{max}} G(\omega)\, d\omega = 3N.$$

Dans (6.28) $A = 3/(2\pi^2 v_s^3)$ ne dépend pas de la pulsation et constitue une constante.

La figure 6.5 compare les fonctions spectrales $G(\omega)$ des approches d'Einstein et de Debye.

Pour la fonction de distribution (6.28) connue la formule (6.24) des températures quelconques est de la forme

$$E_a = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2\, d\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}. \tag{6.29}$$

Le calcul de l'intégrale de l'expression (6.29) devient commode si l'on introduit de nouvelles variables:

$$x = \hbar\omega/(k_B T)\,; \quad \Theta_D = \hbar\omega_D/k_B. \tag{6.30}$$

Alors

$$E_a = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int\limits_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x-1}\,. \tag{6.31}$$

En utilisant les expressions (6.26), (6.27) et (6.30) écrivons la formule (6.31) sous la forme:

$$E = \langle E_a\rangle = \frac{9Nk_B T}{(\Theta_D/T)^3}\int\limits_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = 3Nk_B T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right). \tag{6.32}$$

L'expression (6.32) porte le nom de *formule d'interpolation de Debye*, et

$$D(\Theta_D/T) = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3}\int\limits_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x-1}\,, \tag{6.33}$$

de *fonction de Debye*. La formule (6.32) présente de l'intérêt du fait que sous toutes les températures l'énergie, et par suite, la chaleur spécifique sont exprimées par un seul paramètre Θ_D appelé *température caractéristique du solide* ou *température de Debye*. Son sens physique consiste en ce que la grandeur $k_B\Theta_D = \hbar\omega_D$ est un quantum maximal d'énergie capable d'exciter des vibrations du réseau. L'évaluation de la valeur de Θ_D d'après la formule (6.30), compte tenu du résultat de (6.27), pour $\omega_D \approx 7\cdot 10^{13}$ s^{-1}, montre que $\Theta_D \approx 100$ K. La température de Debye, tout comme la température d'Einstein, dépend des propriétés du matériau. Pour la plupart des solides elle varie de 100 à 400 K. Mais pour des matériaux tels que le béryllium ($\Theta_D = 1440$ K) et le diamant ($\Theta_D = 2230$ K), elle est anomalement élevée, ce qui comme nous l'avons vu, s'explique bien par la « rigidité » accrue des liaisons interatomiques. Le calcul explicite de la fonction de Debye est impossible, mais dans les cas limites des températures hautes et basses on peut obtenir des expressions analytiques de l'énergie et de la chaleur spécifique.

Températures hautes: $\hbar\omega \ll k_B T$, où $x \ll 1$ [formule (6.32)]. Dans ce cas dans l'expression sous le signe d'intégration nous pouvons développer en série le dénominateur $e^x - 1 \approx 1 + x - 1 = x$, alors (6.32) s'écrit:

$$E = \langle E_a\rangle = 9Nk_B\Theta_D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \int\limits_0^{\Theta_D/T} x^2\,dx = 3Nk_B T = 3RT. \tag{6.34}$$

Par conséquent, la chaleur spécifique

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R,$$

i.e. elle ne dépend pas de la température et varie d'après la loi de Dulong et Petit.

Températures basses: $\hbar\omega \gg k_BT$, ou $x \gg 1$. Dans ce cas les limites d'intégration de 0 à Θ_D/T de la formule (6.32) peuvent être remplacées par les limites de 0 à ∞, puisqu'une telle substitution ne fait pas varier d'une façon notable la valeur de l'intégrale qui peut être calculée:

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \tag{6.35}$$

Alors, l'énergie des vibrations acoustiques

$$E = \langle E_a\rangle = \frac{9Nk_B\Theta_D\pi^4}{15}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 = \frac{3\pi^4Nk_B\Theta_D}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4. \tag{6.36}$$

La formule (6.36) est exacte à de basses températures, pour lesquelles elle décrit correctement la relation entre l'énergie et la température qui varie comme T^4. D'après (6.36) aux basses températures la chaleur spécifique varie comme T^3:

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4Nk_B}{5\Theta_D^3}\,T^3 = \gamma_D T^3. \tag{6.37}$$

Dans une plage étroite des températures dans le voisinage de 0 K cette relation s'accorde bien avec les données expérimentales. Aux températures plus élevées ($T < \Theta_D$) l'accord n'est plus aussi bon. Il en est ainsi parce qu'en déduisant la formule de l'énergie (6.32) les simplifications étaient assez importantes. En particulier, les problèmes étaient résolus pour une approche harmonique, lorsque le spectre des vibrations pouvait être divisé en modes indépendants, ce qui n'a pas lieu dans les conditions réelles, au moins, aux températures élevées. La fonction de distribution spectrale $G(\omega)$ a été choisie telle qu'elle se distingue notablement de la fonction réelle (courbes *1* et *3* de la figure 6.5) ; là rien ne justifie la rupture brutale de la fonction à la pulsation ω_D. L'utilisation de la forme réelle de la fonction $G(\omega)$ calculée ordinairement par un ordinateur, assure une bonne coïncidence des données de calcul et expérimentales dans un large intervalle des températures.

Jusqu'à présent tous nos raisonnements ne portaient que sur les vibrations acoustiques du réseau dont les mailles élémentaires étaient primitives. Dans le cas des réseaux à base, la formule de l'énergie thermique, outre la contribution des vibrations acoustiques, doit tenir compte de celle des vibrations optiques [voir (6.13) et (6.15)].

Nous avons vu (voir fig. 5.15) que la pulsation des vibrations optiques dépend faiblement du vecteur d'onde; c'est pourquoi le mieux est d'appliquer aux vibrations optiques le *modèle d'Einstein*, où l'on associe la même pulsation ω_E à tous les modes de vibrations. Dans cette approche, la contribution de chaque i-ième branche optique à l'énergie thermique est:

$$E_i = \frac{(N/r)\,\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/(k_BT)} - 1}. \tag{6.38}$$

Le facteur N/r est égal au nombre total d'états de chaque branche du spectre; N est le nombre de mailles élémentaires; r, le nombre d'atomes contenus dans une maille élémentaire. Dans le cas général, on a $(3r - 3)$ branches optiques; aussi, dans l'expression de la chaleur spécifique due aux vibrations acoustiques apparaît un terme supplémentaire [comparez à (6.13)]:

$$c_V = (3r - 3)\,\frac{N}{r}\,k_B\,\frac{[\hbar\omega_E/(k_BT)]^2\,e^{\hbar\omega_E/(k_BT)}}{(e^{\hbar\omega_E/(k_BT)} - 1)^2}, \tag{6.39}$$

qui à la température bien plus élevée que la température d'Einstein ($T \gg \Theta_E$), apporte une contribution constante à la chaleur spécifique indépendante de la température lorsque tous les modes des vibrations optiques sont excités. Aux températures $T \ll \Theta_E$ la contribution des vibrations optiques à la capacité calorifique disparaît suivant une allure exponentielle et aux températures très basses proches de 0 K, les vibrations optiques peuvent, en général, ne pas être prises en considération, puisqu'elles ne sont pas excitées (voir Ch. 5) et ne contribuent pas à l'énergie du réseau.

Formule de la capacité calorifique fondée sur les idées des phonons. Comme nous l'avons vu au chapitre 5, dans un cristal les mouvements collectifs des atomes sont des ondes acoustiques, alors que les excitations qui leur correspondent sont des quanta du son ou des phonons, dont l'énergie est égale à $E = \hbar\omega$, et l'impulsion $\mathbf{p}$ est liée au nombre d'onde $\mathbf{k}$ par la relation ordinaire des particules libres $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Compte tenu de l'expression du type (6.18) l'énergie et l'impulsion d'un phonon sont associées par la relation:

$$E = pv_s, \tag{6.40}$$

où v_s est déterminée par la condition (6.23).

Pour calculer la densité des états $G(E)$ des phonons, i.e. le nombre de phonons dont l'énergie est comprise dans l'intervalle de E à $E + dE$, procédons de la façon suivante. Découpons dans l'espace p une couche comprise entre les sphères de rayons p et $p + dp$ (com-

parez la figure 6.4 de l'espace k). Le volume d'une couche sphérique

$$\mathrm{d}V_p = \frac{4\pi}{3}(p+\mathrm{d}p)^3 - \frac{4\pi}{3}p^3 \approx 4\pi p^2\,\mathrm{d}p.$$

Divisons l'espace p en mailles de phase de volume $(2\pi\hbar)^3/V$, où V est le volume du cristal. Alors le nombre de telles mailles dans la couche sphérique

$$\mathrm{d}z = G(E)\,\mathrm{d}E = \frac{3\cdot 4\pi p^2\,\mathrm{d}pV}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{6.41}$$

Le facteur 3 de (6.41) rend compte des trois polarisations éventuelles des phonons (une parallèle et deux transversales). En remplaçant dans (6.41) p par l'énergie E et en utilisant l'expression (6.40), on obtient

$$G(E) = \frac{12\pi V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{v_s^3}E^2. \tag{6.42}$$

Le nombre total de phonons dans un solide limité ne pouvant pas dépasser $3N$, il vient

$$\int\limits_0^{k_\mathrm{D}\Theta_\mathrm{D}} G(E)\,\mathrm{d}E = 3N. \tag{6.43}$$

Compte tenu de la formule (6.42) on en tire

$$G(E) = \frac{9NE^2}{(k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{B})^3}. \tag{6.44}$$

Les phonons obéissent à la statistique de Bose-Einstein, leur nombre moyen dans une maille de l'espace de phase de volume $(2\pi\hbar)^3$ d'énergie E est donc déterminé par l'expression (5.73). Alors dans un cristal l'énergie totale des phonons

$$\langle E\rangle = \int\limits_0^{k_\mathrm{D}\Theta_\mathrm{D}} EG(E)\,\langle n(\mathbf{k},\ s)\rangle\,\mathrm{d}E = \frac{9Nk_\mathrm{B}T}{(\Theta_\mathrm{D}/T)^3}\int\limits_0^{\Theta_\mathrm{D}/T}\frac{x^3\,\mathrm{d}x}{e^x-1}, \tag{6.45}$$

où $x = E/(k_\mathrm{B}T) = \hbar\omega/(k_\mathrm{B}T)$; $\Theta_\mathrm{D} = \hbar\omega_\mathrm{D}/k_\mathrm{B}$.

En comparant les formules (6.45) et (6.32) on établit leur identité parfaite. On peut en tirer la conclusion que l'idée des phonons permet d'utiliser les notions et astuces mathématiques justes pour les particules réelles ordinaires.

Contribution des électrons libres à la capacité calorifique des métaux. D'après les idées modernes, un métal est considéré comme un ensemble d'un système d'ions à charge positive qui vibrent autour de leurs positions d'équilibre moyennes dans le réseau cristallin, et d'un système d'électrons de valence communs relativement libres, qui forment dans le métal un gaz particulier.

Dans la discussion de la loi de Dulong et Petit nous avons noté que si nous nous inspirons des idées classiques et admettons que dans un métal les électrons sont libres, comme les molécules d'un gaz parfait obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann (fig. 6.6), alors un tel gaz d'électrons possède une forte chaleur spécifique (compte tenu de la contribution des électrons, la chaleur spécifique est 1,5 fois plus grande que celle définie par la loi de Dulong et Petit), et ceci du fait que l'énergie amenée pour l'échauffement du corps est répartie entre tous les électrons libres. Pour accorder les résultats de la théorie à l'expérience, les physiciens ont dû admettre que les électrons ne contribuent pas à la chaleur spécifique des métaux. Or, il a été établi par la suite qu'à une température assez basse proche de 0 K, la chaleur spécifique est complètement déterminée par les électrons. C'est Sommerfeld qui a réussi à expliquer ce fait sur la base de la physique quantique.

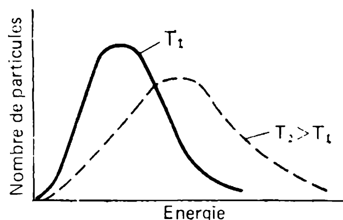


Fig. 6.6. Distribution de Maxwell-Boltzmann pour diverses températures

Dans un métal les électrons libres possèdent des propriétés nettement exprimées, dont la principale est que leur énergie est quantifiée, et obéissent au **principe d'exclusion de Pauli**, d'après lequel *l'état de même énergie ne peut être occupé que par deux électrons à spins d'orientation opposée*, donc, *deux électrons seulement peuvent avoir la même énergie et la même direction du mouvement.*

Le principe de Pauli permet d'expliquer tout de suite la distribution dans un solide des électrons suivant les énergies. A 0 K ils sont distribués suivant le niveau énergétique à raison de deux électrons par niveau, à partir du niveau inférieur jusqu'au niveau supérieur, déterminé par le nombre d'électrons libres présents dans le solide (fig. 6.7, *a*). S'il y a N électrons libres, le nombre de niveaux occupés est égal à $N/2$. Dans ce cas on dit que le gaz électronique est complètement « dégénéré ». Le niveau qui sépare totalement les niveaux occupés de ceux qui ne le sont totalement pas s'appelle *niveau de Fermi* ou *énergie de Fermi*, et noté E_F.

Cette situation peut être visualisée sous la forme d'un graphique (fig. 6.8). Portons en ordonnées le nombre moyen ou probable d'électrons à l'état énergétique donné et notons-le $2f$, et en abscisses, l'énergie E. Si $f = 1$ et $2f = 2$, l'état est totalement occupé par deux électrons à spins d'orientations opposées.

L'augmentation de la température au-dessus de 0 K n'influe que sur les électrons voisins du niveau de Fermi, qui s'excitent et passent aux états voisins plus élevés non occupés (voir fig. 6.7, *b*). La « dégénérescence » est progressivement éliminée. Les électrons situés

aux niveaux énergétiques plus bas (sensiblement plus bas que le niveau de Fermi), en vertu du principe de Pauli, ne peuvent pas participer à l'agitation thermique, puisque à cet effet il leur faut passer avec l'augmentation de la température aux niveaux énergétiques plus

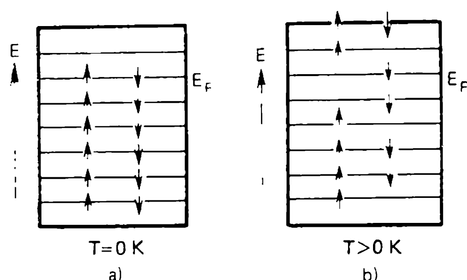


Fig. 6.7. Distribution des électrons suivant les niveaux énergétiques (représentation schématique) pour $T = 0$ K et $T > 0$ K.
Les petites flèches indiquent la direction des spins des électrons

élevés ; or, ceux-ci sont occupés. Pour une température encore plus élevée la distribution est de la forme représentée sur la figure 6.9.

La figure 6.9 montre qu'avec l'augmentation de la température, près de $E = E_F$ la distribution sous la forme d'un palier propre

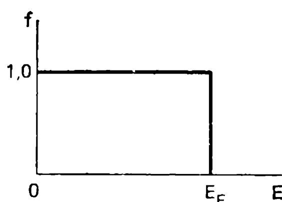


Fig. 6.8. Distribution des électrons suivant les énergies à $T = 0$ K

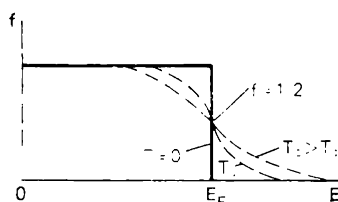


Fig. 6.9. Distribution des électrons suivant les énergies à $T > 0$ K

à 0 K est délayée et apparaît la probabilité d'occuper par les électrons les états supérieurs à E_F.

En 1926 Fermi et Dirac, indépendamment l'un de l'autre, ont établi par la voie mathématique la forme de la fonction de distribution de f électrons suivant les énergies, qui décrit bien le comportement des électrons tant aux basses températures (voir fig. 6.8) qu'aux températures élevées (fig. 6.9). Cette *fonction de distribution de Fermi-Dirac* est de la forme :

$$f = 1\Big/\left[\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1\right]. \qquad (6.46)$$

D'après (6.46) on voit que $f = 1$ pour $E \leqslant E_F$ et $f = 0$ pour $E > E_F$ avec $T = 0$ K. Aux températures très élevées, lorsque $k_B T \gg E_F$, et grandes énergies, $\exp[(E - E_F)/(k_B T)] \gg 1$, la distribution de Fermi (6.46) se transforme en distribution classique de Maxwell-Boltzmann:

$$f = e^{E_F/(k_B T)} e^{-E/(k_B T)} = A e^{-E/(k_B T)}. \qquad (6.47)$$

Dans ce cas les électrons se comportent comme des particules classiques ordinaires d'un gaz parfait. Ainsi, sous la condition $\exp \times [(E - E_F)/(k_B T)] \gg 1$, la « dégénérescence » d'un gaz électronique est éliminée totalement. L'élimination de la « dégénérescence » se produit à la température $T_F = E_F/k_B \approx 5 \cdot 10^4$ K. Ceci rend clair pourquoi *le comportement du gaz électronique dans les métaux*, en ce qui concerne de nombreuses propriétés, *se distingue brusquement des propriétés du gaz moléculaire ordinaire*. Il en est ainsi du fait que *le gaz électronique reste « dégénéré » jusqu'à la température de fusion et sa distribution se distingue très peu de la distribution de Fermi-Dirac à* 0 K.

Tout ce qui vient d'être dit entraîne que pendant le chauffage d'un métal son énergie thermique n'est pas absorbée par tous les électrons libres, comme c'est le cas d'un gaz parfait ordinaire, mais seulement par ceux dont l'énergie repose dans l'intervalle $k_B T$ au voisinage de l'énergie de Fermi. Ce sont précisément ces électrons qui déterminent la capacité calorifique du gaz électronique.

La formule de la chaleur spécifique du gaz électronique peut être déduite si l'on connaît les dépendances de l'énergie de Fermi et de l'énergie totale des électrons par rapport à la température. Pour établir ces dépendances il faut connaître la distribution des états électroniques suivant l'énergie, qui est la caractéristique la plus importante du spectre énergétique électronique. Introduisons la notion de la *densité des états*. Tout comme nous l'avons fait pour l'espace k (fig. 6.4), construisons dans l'espace des impulsions les sphères de rayons p et $p + dp$. Le volume d'une couche sphérique d'épaisseur dp:

$$dV_p = \frac{4\pi}{3}(p + dp)^3 - \frac{4\pi}{3} p^3 \approx 4\pi p^2\, dp. \qquad (6.48)$$

Divisons l'espace p en mailles de phase de volume $(2\pi\hbar)^3/V$, où V est le volume du cristal. Dans le volume dV_p le nombre de telles mailles

$$dz = \frac{dV_p}{(2\pi\hbar)^3/V} = \frac{4\pi p^2\, dp V}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (6.49)$$

L'énergie d'un électron libre

$$E = p^2/(2m), \qquad (6.50)$$

où $p = mv$ est l'impulsion ; v, la vitesse ; m, la masse de l'électron. En remplaçant dans (6.49) l'impulsion p par l'énergie E, on obtient

$$dz = \frac{V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}\,dE. \qquad (6.51)$$

Alors, dans un volume unité du métal le nombre d'états quantiques qui reposent dans l'intervalle de E à $E + dE$ est :

$$\frac{dz}{V} = \frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} = dE. \qquad (6.52)$$

La quantité

$$\frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} = N(E) \qquad (6.53)$$

est la densité des états, i.e. le nombre d'états dans l'intervalle unité des énergies pour un volume unité du cristal. La forme de la fonction de densité des états est donnée sur la figure 6.10. Puisqu'en vertu du principe de Pauli à chaque état quantique correspondent deux électrons de spins d'orientations différentes, le nombre d'électrons compris dans un intervalle unité de l'énergie d'un volume unité du cristal au voisinage de E, compte tenu de la fonction de distribution de Fermi-Dirac et de la formule (6.52), est donné par l'expression

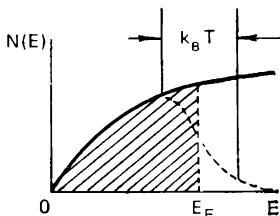


Fig. 6.10. Densité des états des électrons libres dans le métal :
région hachurée délimite les états occupés à $T = 0$ K. La courbe en trait interrompu correspond à la région des énergies large de k_BT, où la densité des états est égale à $f(E, T)\cdot N(E)$ et décrit l'allure du remplissage des états par les électrons à $T > 0$ K

$$dN = 2N(E)\,f(E)\,dE = \frac{2}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{E^{1/2}\,dE}{e^{(E-E_F)/(k_BT)}+1}. \qquad (6.54)$$

Pour trouver l'énergie de Fermi il faut calculer le nombre global d'électrons N à tous les niveaux, ce qui amène l'expression

$$N = \int_0^\infty 2VN(E)\,dE = \frac{2V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{(E-E_F)/(k_BT)}+1}\,dE. \qquad (6.55)$$

Pour $T = 0$ K il faut que $f(E) = 1$ et l'intégration doit porter de 0 à $E = E_F(0)$, alors

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2}\,dE.$$

On en tire

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}, \qquad (6.56)$$

où $n = N/V$ est la concentration des électrons ou le nombre d'électrons dans un volume unité du cristal. En retenant $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ J · s ; $m = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg; $n = 10^{29}$ m^{-3}, on obtient

$$E_F(0) = 8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5 \text{ eV}.$$

Avec $T > 0$ la détermination du niveau de Fermi se ramène au calcul de l'intégrale

$$\int_0^\infty \frac{E^{1/2}\,\mathrm{d}E}{e^{(E-E_F)/(k_B T)}+1}.$$

Le calcul de cette intégrale étant difficile, on utilise le fait que près de $E = E_F$ la pente de la fonction de Fermi descend brusquement. Le développement en série donne

$$E_F(T) = E_F(0)\left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left[\frac{k_B T}{E_F(0)}\right]^2 + \ldots\right\}. \tag{6.57}$$

L'énergie de Fermi étant égale à $E_F(0) = 5$ eV et $k_B T$ avec $T = 300$ K faisant à peu près 0,03 eV, la dépendance entre le niveau de Fermi et la température est très faible.

En appliquant l'expression (6.53) de la densité des états électroniques dans un métal, on peut calculer l'énergie $U_e(T)$ des électrons à la température finale T et la chaleur spécifique des électrons $c_V^{\text{él}}(T)$ du métal. Dans un volume unité l'énergie des électrons

$$U_e(T) = \int_0^\infty Ef(E, T)\,N(E)\,\mathrm{d}E. \tag{6.58}$$

En intégrant (6.58) par parties, on trouve

$$U_e(T) = v(E)\,f(E, T)\Big|_0^\infty - \int_0^\infty v(E)\,\frac{\partial f(E, T)}{\partial E}\,\mathrm{d}E, \tag{6.59}$$

où

$$v(E) = \int_0^E EN(E)\,\mathrm{d}E.$$

Il est évident que $v(E) = 0$ pour $E = 0$, et $f(E, T) = 0$ pour $E \to \infty$. Alors, le premier terme du deuxième membre de (6.58) disparaît et

$$U_e(T) = -\int_0^\infty v(E)\,\frac{\partial f(E, T)}{\partial E}\,\mathrm{d}E. \tag{6.60}$$

Puisqu'aux températures $T \ll E_F/k_B$ la fonction $\partial f(E, T)/\partial E$ est proche de la fonction delta de centre en $E = E_F$, l'intégration restan-

te peut être réalisée en développant $v(E)$ en série suivant les puissances de $(E - E_F)$:

$$v(E) = v(E_F) + (E - E_F)\,v'(E_F) + \frac{1}{2}(E - E_F)^2\,v''(E_F) + \ldots$$

En portant ce développement dans (6.59), on obtient

$$U_e(T) = -\int_0^{E_F} EN(E)\,dE \int_0^{\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial E}\,dE - $$
$$- E_F N(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E}\,dE - $$
$$- \frac{1}{2} \frac{d}{dE_F}[E_F N(E_F)] \int_0^{\infty} (E - E_F)^2 \frac{\partial f(E, T)}{\partial E}\,dE. \qquad (6.61)$$

Pour toutes les températures utilisées pratiquement $E_F/(k_B T)$ est grand, et puisque l'expression sous le signe d'intégration de (6.61) ne se distingue sensiblement de zéro que près de E_F, les limites inférieures des intégrales où figurent $\partial f(E, T)/\partial E$ peuvent, sans perdre en précision, être remplacées pratiquement par $-\infty$.

La fonction $\partial f(E, T)/\partial E$ étant paire par rapport à l'argument $(E - E_F)$, il vient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial E}\,dE = 1 \quad \text{et}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E}\,dE = 0.$$

Si l'on réalise la substitution des variables $(E - E_F)/(k_B T) = x$, alors $\int_{-\infty}^{+\infty} (E - E_F)^2 (\partial f(E, T)/\partial E)\,dE$ se ramène à l'intégrale tabulaire

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}.$$

De la sorte, la formule (6.60) s'écrit

$$U_e(T) = \frac{2}{5} N(E_F) E_F^2 + \frac{\pi^2}{4} (k_B T) N(E_F), \qquad (6.62)$$

où l'énergie de Fermi $E_F = E_F(T)$ [voir (6.57)].

Utilisons (6.57) pour ramener la formule (6.62) de l'énergie des électrons à la forme

$$U_e(T) = U_e^0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 N[E_F(0)], \qquad (6.63)$$

où U_e^0 est l'énergie des électrons à $T = 0$ K.

La formule (6.63) permet d'obtenir pour la chaleur spécifique du gaz électronique d'un volume unité de métal

$$c_V^{\text{él}} = \left[\frac{\partial U_e(T)}{\partial T}\right]_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N[E_F(0)]\, T = \frac{\pi^2}{2} k_B n \left[\frac{k_B T}{E_F(0)}\right] = \gamma_E T. \qquad (6.64)$$

Comparons maintenant l'expression (6.64) de la chaleur spécifique du gaz électronique avec le résultat classique obtenu pour le gaz parfait $c_V^{\text{cl}} = {}^3/_2\, n k_B$. A cet effet prenons la relation

$$\frac{c_V^{\text{él}}}{c_V^{\text{cl}}} = \frac{\pi^2}{2}\left[\frac{k_B T}{E_F(0)}\right]\frac{n k_B^2}{3 n k_B} = \frac{\pi^2}{3}\left[\frac{k_B T}{E_F(0)}\right]. \qquad (6.65)$$

Cette relation est proportionnelle à la température, et même à la température ordinaire (300 K) elle n'est égale d'après l'ordre de grandeur qu'à 10^{-2}. C'est ce qui explique justement qu'à la température ordinaire la contribution des électrons libres à la chaleur spécifique du métal n'existe pas. Aux températures sensiblement plus basses que la température ordinaire, la chaleur spécifique due aux vibrations du réseau diminue proportionnellement à T^3, et la chaleur spécifique due au gaz électronique varie linéairement. Ainsi, *aux basses températures l'expression générale de la capacité thermique spécifique d'un solide est de la forme*:

$$c_V = \gamma_E\, T + \gamma_D T^3. \qquad (6.66)$$

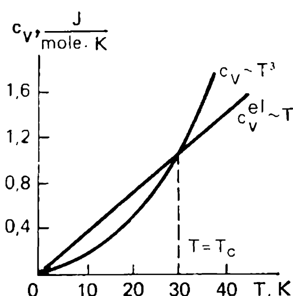


Fig. 6.11. Près de 0 K la chaleur spécifique d'un gaz électronique est plus élevée que celle du réseau : T_c — température à laquelle $c_{\text{rés}} = c_{\text{él}}$

Au voisinage de 0 K la capacité thermique liée aux vibrations du réseau diminue plus vite que la capacité thermique électronique (fig. 6.11). En égalant les capacités thermiques $c_V = c_V^{\text{él}}$ [(voir (6.37) et (6.64)] on peut déterminer la température T_c à partir de laquelle la contribution des électrons à la capacité thermique avec la baisse de la température devient notable. Cette température vaut à peu près

$$T_c \approx 1/10\, \Theta_D. \qquad (6.67)$$

6.2. Dilatation thermique des solides

En examinant les vibrations des atomes du réseau cristallin, ainsi que les chaleurs spécifiques des solides relatives à ces vibrations, nous avons supposé que les forces qui interviennent entre les atomes sont élastiques et que les atomes effectuent des vibrations harmoniques de faible amplitude autour de leurs positions d'équilibre moyennes. Ceci a permis de diviser le spectre des vibrations en modes indépendants, de calculer sous cette approche l'énergie thermique d'un cristal et d'obtenir la formule de la chaleur spécifique qui décrit bien son comportement aux températures basses et élevées. Pourtant, pour expliquer plusieurs phénomènes, tels, par exemple, que la dilatation thermique des solides et la conductivité thermique, les hypothèses avancées ne suffisent déjà plus et il faut prendre en considération le fait que les forces d'interaction entre les atomes du réseau ne sont pas tout à fait élastiques, i.e. que la dépendance du déplacement des atomes à partir de la position d'équilibre n'est pas linéaire ; elle compte des termes anharmoniques de degré deux et de degrés plus élevés, dont l'influence croît avec la température.

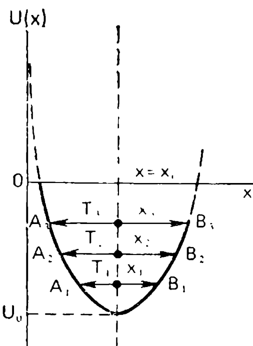


Fig. 6.12. Relation entre l'énergie potentielle et le déplacement. Seul le terme harmonique est pris en compte : $T_1 < T_2 < T_3$

Montrons d'abord que si les forces maintenant l'atome à l'état d'équilibre dépendaient linéairement de son déplacement, il n'y aurait pas du tout de dilatation thermique, i.e. les dimensions d'un solide ne dépendraient pas de la température.

Considérons le modèle simple de deux atomes situés au voisinage l'un de l'autre. Supposons que ces atomes subissent une force d'interaction élastique. Alors, une allure parabolique de l'énergie potentielle (fig. 6.12) :

$$U(x) = Cx^2/2 = \beta x^2 \tag{6.68}$$

correspond à la dépendance linéaire entre la force et le déplacement x de l'atome à partir de la position d'équilibre pour $x = x_0$. Ici $C = 2\beta$ est le *coefficient de la force quasi élastique*

$$F(x) = -\frac{\partial u}{\partial x} = -Cx. \tag{6.69}$$

Comme le montre la figure 6.12, à la température T_1 les atomes vibrent de façon que la distance interatomique varie de A_1 à B_1

avec la valeur moyenne $\langle x_1 \rangle = x_0$, à T_2, la distance interatomique varie de A_2 à B_2 avec la valeur moyenne $\langle x_2 \rangle = x_0$, etc. La courbe de l'énergie potentielle étant symétrique par rapport à la droite $\langle x \rangle = x_0$, la distance interatomique moyenne $\langle x \rangle$ ne dépend pas de l'amplitude des vibrations des atomes et reste égale à x_0 quelle que soit la température.

Ce résultat qualitatif peut être obtenu d'une façon élémentaire en recourant aux mathématiques. En effet, d'après Boltzmann la probabilité pour un atome de s'écarter de la position d'équilibre d'une distance x est

$$P(x) = Ae^{-U(x)/(k_{\mathrm{B}}T)}. \qquad (6.70)$$

Par définition de la moyenne, le déplacement moyen

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} xP(x)\,\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)\,\mathrm{d}x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} xe^{-\beta x^2/(k_{\mathrm{B}}T)}\,\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/(k_{\mathrm{B}}T)}\,\mathrm{d}x} = 0, \qquad (6.71)$$

puisque quel que soit n impair

$$\int_{-\infty}^{-\infty} x^n e^{-\beta x^2/(k_{\mathrm{B}}T)}\,\mathrm{d}x = 0.$$

Ainsi, la distance entre les atomes qui effectuent des vibrations harmoniques ne varie pas au chauffage, du fait que leur déplacement moyen $\langle x \rangle = 0$, et par suite, la dilatation thermique ne doit pas avoir lieu, ce qui contredit à la situation réelle. Tous les solides chauffés se dilatent. Pour la plupart des solides la dilatation relative due au chauffage de 1 K est environ de 10^{-5}. Le Tableau 6.1 donne

Tableau 6.1

Coefficients thermiques de dilatation linéaire α (à la température ambiante)*

Elément	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Elément	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Elément	$\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1}
Li	56	Ge	5,8	Ag	19
B	2	Fe	12	Cd	32,5
Cu	16,6	Co	12	Au	14
Ga	18				

* Données empruntées à l'ouvrage : *Tableaux des grandeurs physiques*, sous la direction de I. Kikoïne, Moscou, 1976 (en russe).

les valeurs des coefficients thermiques de la dilatation linéaire de certains matériaux isotropes.

La dilatation thermique du réseau ou d'un volume équipondéral V_0 en fonction de la température, caractérisée par le coefficient thermique de dilatation volumique $\beta' = dV/(V_0 dT)$, est due à l'asymétrie de l'interaction entre les atomes, due à ce que la force de répulsion croît plus vite au rapprochement des atomes que la force d'attraction à leur éloignement. Ceci conduit à une forme non parabolique de la courbe de l'énergie potentielle de l'interaction (fig. 6.13). A T_1 les atomes oscillent de façon que la distance interatomique varie de A_1 à B_1 avec la valeur moyenne $\langle x_1 \rangle$ (fig. 6.13). A une température plus élevée T_2, la distance interatomique varie de A_2 à B_2 avec la valeur moyenne $\langle x_2 \rangle > \langle x_1 \rangle$, etc. Puisque $\langle x_1 \rangle < \langle x_2 \rangle < \langle x_3 \rangle \ldots$, le solide se dilate, lorsque la température monte.

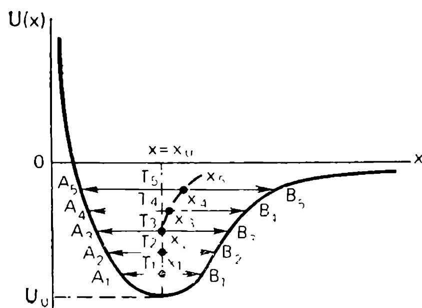


Fig. 6.13. Relation de l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes compte tenu des termes anharmoniques: $T_1 < T_2 < T_3 \ldots$

Dans les calculs du coefficient thermique de dilatation linéaire on tient compte de l'asymétrie en introduisant dans la formule de l'énergie potentielle les interactions des termes anharmoniques. A cet effet on procède de la façon suivante. Etant donné que sous les vibrations du réseau ses atomes subissent de faibles écarts des positions d'équilibre, l'énergie est développée en série en se bornant aux termes d'ordre quatre y compris:

$$U(x) = -U_0 + \beta x^2 - gx^3 + \ldots, \tag{6.72}$$

où

$$\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x=x_0}; \quad g = -\frac{1}{6}\left(\frac{d^2U}{dx^3}\right)_{x=x_0}.$$

Pour calculer $\langle x \rangle$ mettons l'exponentielle de la formule (6.70) sous la forme

$$e^{-U/(k_B T)} = \left(e^{U_0/(k_B T)}\right)\left(e^{-\beta x^2/(k_B T)}\right)\left[1 + \frac{gx^3}{k_B T}\right]. \tag{6.73}$$

Dans la formule (6.73) l'exponentielle qui correspond au terme anharmonique est développée en série:

$$e^{gx^3/(k_B T)} \approx \left(1 + \frac{gx^3}{k_B T}\right).$$

En utilisant les formules (6.71) et (6.73) on trouve x :

$$\langle x\rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x\exp\left[-\beta^2x^2/(k_{\rm B}T)\right]\mathrm{d}x+[g/k_{\rm B}T)]\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^4\exp\left[-\beta x^2/(k_{\rm B}T)\right]\mathrm{d}x}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[-\beta^2x^2/(k_{\rm B}T)\right]\mathrm{d}x+[g/(k_{\rm B}T)]\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^3\exp\left[-\beta^2x^2/(k_{\rm B}T)\right]\mathrm{d}x}. \qquad (6.74)$$

Dans (6.74)

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x\exp\left[-\beta^2x^2/(k_{\rm B}T)\right]\mathrm{d}x=0 \quad \text{et}$$

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^3\exp\left[-\beta^2x^2/(k_{\rm B}T)\right]\mathrm{d}x=0$$

en vertu de l'imparité de la fonction sous le signe d'intégrale, alors que

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\beta x^2(k_{\rm B}T)}\,\mathrm{d}x=\left(\frac{\pi k_{\rm B}T}{\beta}\right)^{1/2} \quad \text{et}$$

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^4\mathrm{e}^{-\beta x^2(k_{\rm B}T)}\,\mathrm{d}x=\frac{3\pi^{1/2}}{4\,[\beta\,(k_{\rm B}T)]^{5/2}}.$$

Finalement, pour la distance moyenne entre les atomes on obtient l'expression

$$\langle x\rangle=\frac{3g}{4\beta^2}\,k_{\rm B}T. \qquad (6.75)$$

Ainsi, compte tenu des termes anharmoniques de la formule de l'énergie potentielle, *l'élévation de la température rend plus grande non seulement l'amplitude des vibrations des atomes, mais encore la distance moyenne entre ces derniers, ce qui entraîne la dilatation du solide.*

Utilisons la formule (6.71) pour calculer le coefficient de dilatation thermique linéaire

$$\alpha=\frac{1}{x_0}\,\frac{\mathrm{d}\,\langle x\rangle}{\mathrm{d}T}=\frac{3k_{\rm B}g}{x_0\beta^2}, \qquad (6.76)$$

i.e. pour un corps donné le coefficient est une grandeur constante, proportionnelle au coefficient anharmonique g.

6.3. Conduction thermique des solides

Dans telle ou telle mesure, tous les corps solides sont susceptibles de conduire la chaleur, les uns le faisant mieux que les autres. Dans un solide isotrope la propagation de la chaleur obéit à la **loi de**

Fourier (1822):

$$\mathbf{q} = -K \operatorname{grad} T = -K \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{\mathbf{n}}, \qquad (6.77)$$

où $\mathbf{q}$ est la *densité superficielle du flux thermique*; c'est un vecteur dont le module est égal au flux thermique passant par une section unité perpendiculaire à $\mathbf{q}$; T, la température; $\partial T/\partial n$, le gradient de température le long de la normale $\mathbf{n}$ à la surface isotherme; K, la *conductivité thermique*. Le signe moins du deuxième membre de (6.77) est lié au fait que la chaleur se déplace dans le sens opposé au gradient de température, i.e. depuis la région chaude vers celle qui est plus froide.

Pour les solides anisotropes $\mathbf{q}$ ne coïncide pas dans le cas général avec la direction de la normale à la surface isotherme, et l'équation (6.77) est remplacée par

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \qquad (6.78)$$

où les coefficients K_{ij} forment un tenseur symétrique de rang deux:

$$K_{ij} = \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{vmatrix}, \quad K_{ij} = K_{ji}. \qquad (6.79)$$

Si le tenseur (6.79) est ramené aux axes principaux (x, y, z) on peut l'écrire:

$$\begin{vmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{vmatrix}. \qquad (6.80)$$

Alors l'équation (6.78) se met sous une forme bien simple:

$$q_1 = -K_1 \frac{\partial T}{\partial x}; \quad q_2 = -K_2 \frac{\partial T}{\partial y}; \quad q_3 = -K_3 \frac{\partial T}{\partial z}. \qquad (6.81)$$

Les cristaux anisotropes sont ordinairement caractérisés par la conduction thermique dans le sens des axes principaux. Dans SI la dimension de la conductivité thermique est W/(m·K).

Conduction thermique des diélectriques. Dans le cas général les solides manifestent deux mécanismes principaux de transport de la chaleur: par les électrons libres et par les vibrations atomiques. Dans les métaux les deux mécanismes sont réalisés simultanément.

Examinons d'abord le mécanisme de la propagation de la chaleur dans les diélectriques par les vibrations atomiques, où il n'y a pratiquement pas d'électrons libres. Dans un solide, les atomes étant liés entre eux, lors du réchauffement d'un secteur du corps l'amplitude des vibrations des atomes de ce secteur augmente et les atomes dans

leur mouvement « poussent » les atomes voisins qui, à leur tour, transmettent ce mouvement à leurs voisins, etc. L'énergie cinétique des vibrations des atomes est transportée de cette façon de la région chauffée vers la région plus froide. Le flux macroscopique de l'énergie cinétique des atomes se présente comme un flux thermique. Ce processus est identique à celui de la propagation des ondes acoustiques élastiques dans un solide.

Pour expliquer le phénomène de la conduction thermique nous ne pouvons déjà plus admettre que les atomes effectuent des vibrations strictement harmoniques, se propageant dans le réseau cristallin sous la forme d'un système d'ondes élastiques qui n'interagissent pas entre elles. Les ondes de ce type se propageraient librement dans un cristal sans s'amortir, leur libre parcours serait donc illimité. Le flux thermique pourrait exister pour une durée indéfinie avant que s'établisse l'équilibre thermique, alors que la conduction thermique serait infinie même avec de faibles gradients de température.

D'après l'expérience, dans les solides réels la conductivité thermique est finie. La *valeur finie de la conductivité thermique découle du fait que dans un cristal réel les vibrations des atomes du réseau cristallin ne sont pas purement harmoniques en vertu de la dépendance non linéaire entre les forces d'interaction des atomes et leurs déplacements.*

L'allure anharmonique des vibrations est prise en considération habituellement dans le développement en série de l'énergie potentielle [voir (6.72)] par le terme anharmonique gx^3. En portant dans le développement de l'énergie potentielle les termes anharmoniques nous tenons compte par là même de la présence dans une situation réelle de l'interaction entre les modes de vibrations, dont la description la plus simple est donnée par la diffusion des phonons les uns sur les autres. La probabilité de la diffusion des phonons du mode $(\mathbf{k}_1, \omega_1)$ définis par le vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$ et la pulsation ω_1, compte tenu du terme anharmonique gx^3, dans l'énergie potentielle dépend des processus qui incluent l'interaction des trois modes. Par exemple, l'énergie des modes $(\mathbf{k}_1, \omega_1)$ et $(\mathbf{k}_2, \omega_2)$ peut se transformer par interaction en mode $(\mathbf{k}_3, \omega_3)$. Ce processus peut marcher également dans le sens inverse: l'énergie du mode $(\mathbf{k}_3, \omega_3)$ peut se transformer en énergie des modes $(\mathbf{k}_1, \omega_1)$ et $(\mathbf{k}_2, \omega_2)$, ou l'énergie du mode $(\mathbf{k}_1, \omega_1)$ en énergie des modes $(\mathbf{k}_2, \omega_2)$ et $(\mathbf{k}_3, \omega_3)$. De cette façon, la diffusion des phonons sur des phonons s'accompagne de la création et de la disparition des phonons: soit deux phonons se transforment en un, soit un phonon se décompose en deux (fig. 6.14).

R. Peierls (1929) a montré que dans le cas des processus à trois phonons la probabilité des transitions indiquées diffère de zéro si l'on observe deux conditions:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3, \tag{6.82}$$

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 = \hbar\mathbf{k}_3 + \mathbf{G}, \tag{6.83}$$

où $\mathbf{G} = 2\pi\mathbf{H}$; $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + \mathbf{k}b^* + l\mathbf{c}^*$ est le vecteur du réseau réciproque. L'expression (6.82) traduit la loi de la conservation de l'énergie dans le processus à trois phonons. Un phonon à vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et à pulsation ω ne possède pas, en général, l'impulsion mécani-

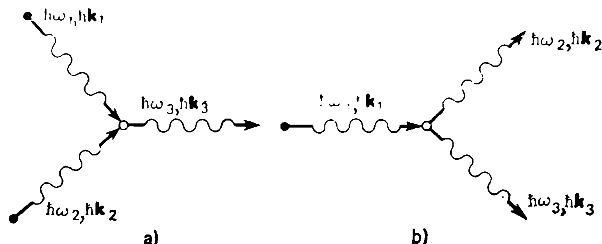


Fig. 6.14. Schématisation des types des collisions éventuelles des phonons *a*, deux phonons se transforment en un seul; *b*, un phonon se désagrège en deux

que comme une particule matérielle ordinaire ; pourtant, la grandeur $\hbar\mathbf{k}$ appelée *quasi-impulsion* est pour beaucoup identique à l'impulsion. Avec $\mathbf{G} = 0$ l'expression (6.83) correspond à la loi de la conservation de l'impulsion. *L'interaction pour laquelle* $\mathbf{G} = 0$ *est dite normale ou processus N*. Ce processus est dit normal du fait qu'il est analogue à l'interaction des particules élémentaires (par exemple, à celle des électrons) qui observent la loi de la conservation de l'énergie et de l'impulsion (fig. 6.15).

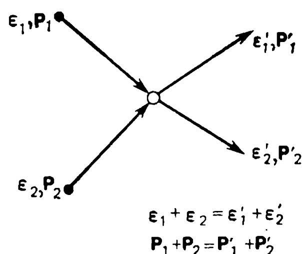


Fig. 6.15. Schéma du processus d'interaction de particules ordinaires qui observent les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion, ainsi que du nombre de particules en interaction

A la différence des particules ordinaires, lors de l'interaction des phonons, comme on le voit des expressions (6.82) et (6.83), ainsi que de la figure (6.14), le nombre de phonons ne se conserve pas, et ce qui est le plus significant, c'est que dans les collisions des phonons l'impulsion peut ne pas se conserver, ou plus précisément, l'impulsion n'est conservée qu'à la grandeur égale au vecteur du réseau réciproque près [voir l'expression (6.83)]. Ceci signifie que le réseau cristallin où se déplacent les phonons participe également aux collisions en retirant une « partie » de l'impulsion égale à $\mathbf{G} = 2\pi\mathbf{H}$.

L'interaction pour laquelle dans l'expression (6.83) $\mathbf{G} \neq 0$ a été nommée par Peierls *processus de transfert* ou *processus U*. Le terme de processus *U* provient de l'allemand Umklapprozesse. Dans ce processus l'énergie doit être conservée tout comme dans les processus normaux.

Pour comprendre la différence entre les processus N et U considérons le comportement des phonons dans la première zone de Brillouin d'un réseau carré primitif de paramètre a (fig. 6.16). Supposons qu'à la suite d'une collision au point O des deux phonons de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$ il se forme un phonon de vecteur d'onde $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ (fig. 6.16, *a*). Si les vecteurs initiaux sont tels que le vecteur global $\mathbf{k}_3$ ne dépasse pas les limites de la zone de Brillouin, alors les directions de tous les trois vecteurs sont positives par rapport à k_x, et pour $\mathbf{G} = 0$ ils vérifient les conditions (6.82) et (6.83). La situation

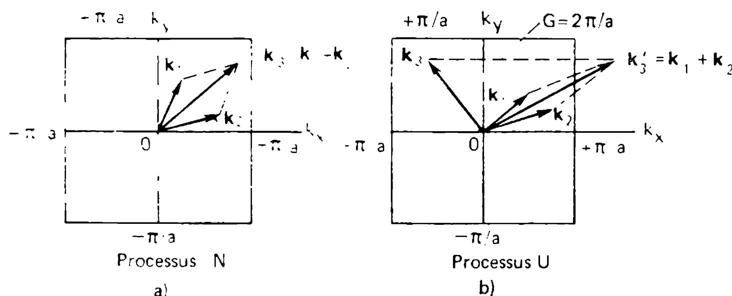


Fig. 6.16. Schématisation des processus à trois phonons dans la première zone de Brillouin: $-\pi/a \leqslant k_x \leqslant +\pi/a$; $-\pi/a \leqslant k_y \leqslant +\pi/a$

décrite correspond au processus N. L'énergie thermique étant transportée dans la direction de la vitesse de groupe du phonon, *dans le cas du processus N la direction du flux d'énergie du mode à vecteur d'onde $\mathbf{k}_3$ coïncide avec la direction dans laquelle s'effectue le transport efficace de l'énergie par les modes* $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$. Comme l'a montré Peierls, dans cette situation les processus N n'aboutissent pas d'eux-mêmes à établir la distribution équipondérale des phonons; or ceci signifie que le transport d'énergie final peut se conserver également en l'absence du gradient de température, i.e. que la conductivité thermique est infiniment grande.

Pour illustrer le processus de transfert supposons que les vecteurs initiaux $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$ ont une direction positive par rapport à k_x et leurs modules sont tels que le vecteur $\mathbf{k}'_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ dépasse les limites de la zone de Brillouin (fig. 6.16, *b*). On peut affirmer que le vecteur $\mathbf{k}_3$ est équivalent au vecteur $\mathbf{k}'_3$ situé dans la zone de Brillouin et dirigé dans le sens négatif par rapport à k_x. En effet, comme nous l'avons montré au Ch. 5, les vecteurs $\mathbf{k}'_3$ et $\mathbf{k}_3$ physiquement indiscernables caractérisent la même vibration et se distinguent l'un de l'autre d'un vecteur minimal différent de zéro du réseau réciproque $\mathbf{G}$, parallèle à l'axe k_x et égal dans notre exemple en module à $2\pi/a$. On voit qu'après le processus U l'énergie thermique est transmise *dans la direction qui ne coïncide pas avec la direction des vitesses de groupe des*

modes $\mathbf{k}_1$ *et* $\mathbf{k}_2$. Des variations aussi importantes de k amènent toujours le *rétablissement de la distribution équipondérale des phonons*, et par suite, la *valeur finie de la conductivité thermique*.

Analysons du point de vue des processus décrits la dépendance de la conductivité thermique par rapport à la température. A cet effet utilisons l'expression de la conductivité thermique obtenue par la théorie cinétique des gaz en supposant qu'au lieu du mouvement des molécules il s'agit du mouvement des phonons:

$$K_V = {}^1/_3 c_V \langle v_s \rangle \langle \lambda_{ph} \rangle = {}^1/_3 c_V \langle v_s^2 \rangle \tau, \tag{6.84}$$

où c_V est la chaleur spécifique d'un volume unité du cristal liée aux vibrations du réseau; $\langle v_s \rangle$, la *vitesse moyenne des phonons* égale à peu près à la vitesse du son dans le cristal, qu'on peut considérer comme faiblement dépendante de la température; $\langle \lambda_{ph} \rangle$, le *libre parcours moyen des phonons* égal à la distance moyenne entre deux actes de diffusion consécutifs; $\tau = \langle \lambda_{ph} / v_s \rangle$, le *temps disponible de relaxation*, dont la valeur inverse τ^{-1} correspond à la fréquence des collisions des phonons.

c_V et $\langle \lambda_{ph} \rangle$ de (6.84) sont des grandeurs qui, essentiellement, déterminent la dépendance entre la conductivité thermique et la température. Aux températures élevées $T \gg \Theta_D$, la chaleur spécifique s'approche de la valeur limite définie par la loi de Dulong et Petit ($3Nk_B$), i.e. devient indépendante de la température; c'est pourquoi la dépendance entre la conductivité thermique et la température est déterminée surtout par les variations thermiques du libre parcours des phonons. Etant donné qu'à cette température le nombre de phonons est très grand et varie linéairement en fonction de la température

$$\langle n(\mathbf{k},\ s) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)/(k_B T)} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)}, \tag{6.85}$$

la probabilité des processus de transfert augmente avec la température et il faut s'attendre à ce que la fréquence des collisions τ^{-1} croisse proportionnellement à la température T; donc, le libre parcours d'un phonon changera en raison inverse de la température:

$$\langle \lambda_{ph} \rangle \sim 1/T. \tag{6.86}$$

Alors, pour $T \gg \Theta_D$

$$K_V \sim 1/T. \tag{6.87}$$

Avec la baisse de la température ($T < \Theta_D$), le nombre moyen de phonons capables de participer au processus de transfert diminue, comme l'indique (6.85), suivant l'exponentielle:

$$\langle n(\mathbf{k},\ s) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k},\ s)/(k_B T)} - 1} \approx e^{-\Theta_D/T}. \tag{6.88}$$

On en tire que la probabilité du processus de transfert diminue également suivant l'exponentielle, or, cela signifie qu'avec la diminution de la température le libre parcours d'un phonon, tout comme son temps de relaxation, augmente exponentiellement :

$$\langle\lambda_{ph}\rangle \sim e^{\Theta_D/T}. \tag{6.89}$$

Avec la diminution de la température la chaleur spécifique diminue en vertu de la loi de Debye comme T^3, mais la croissance de la conductivité thermique se poursuit surtout grâce à la croissance brusque du terme exponentiel pour $\langle\lambda_{ph}\rangle$, alors,

$$K_V \sim T^3 e^{\Theta_D/T}. \tag{6.90}$$

Lorsque la température s'approche de 0 K et la probabilité du processus de transfert devient faible, le libre parcours $\langle\lambda_{ph}\rangle$ devient comparable aux dimensions de l'échantillon et ne dépend pas de la température. Avec la baisse ultérieure de la température, le coefficient de conductivité thermique décroît brusquement jusqu'à zéro, tout comme la chaleur spécifique, i.e. comme T^3.

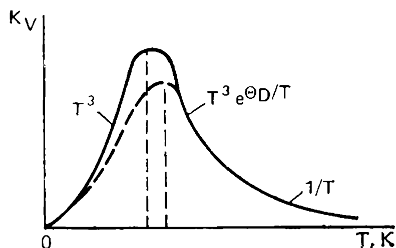


Fig. 6.17. Relation typique entre la conductivité thermique et la température des diélectriques.

Courbe en trait interrompu — conductivité thermique d'un échantillon de plus petites dimensions avec maximum atteint à une température plus élevée

Notons que les imperfections du réseau cristallin influent également sur le libre parcours $\langle\lambda_{ph}\rangle$, mais cette influence diminue en fonction de la baisse de la température, puisque dans ce cas les plus importants sont les phonons à ondes longues, dont les longueurs d'onde atteignent à 1 K des valeurs de l'ordre de 100 distances interatomiques. Les défauts de dimensions de l'ordre des distances interatomiques moyennes n'influent pas sur les ondes de cette sorte, par contre, elles sont diffusées à la surface du cristal, aussi les $\langle\lambda_{ph}\rangle$ sont-ils déterminés surtout par les dimensions de l'échantillon.

La variation de la conductivité thermique avec la température décrite ci-dessus est confirmée par de nombreuses données expérimentales. La figure 6.17 visualise une dépendance typique entre la conductivité thermique et la température.

Conductivité thermique des métaux. A la différence des autres solides, les métaux sont généralement de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ce fait a permis à P. Drude (1900) de tirer les premières conclusions sur le mécanisme de transport de la

chaleur dans les métaux, relatif à un grand nombre d'électrons libres, porteurs d'électricité présents dans les métaux. Drude et Lorentz ont élaboré la théorie de la conductivité thermique et électrique qui explique bien la loi de Wiedemann-Franz établie expérimentalement dès 1853, en vertu de laquelle *le rapport de la conductivité thermique K à la conductivité électrique σ est pour la plupart des métaux proportionnel à la température T*; de plus, le coefficient de proportionnalité L est le même pour tous les métaux:

$$K/\sigma = LT. \tag{6.91}$$

Pour expliquer cette loi Drude a posé que la partie principale du flux thermique est transportée par les électrons de conduction en présence du gradient de température. D'après Drude, le métal se présente comme une boîte remplie d'électrons libres qui vérifient les lois de la théorie cinétique des gaz. Le métal devant être électriquement neutre, on admettait que la boîte est remplie d'une quantité correspondante des particules à charges positives et plus lourdes (ions) qui sont fixes. Ensuite on supposait (Lorentz) que les électrons sont répartis suivant les vitesses conformément à la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann:

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2(2k_B T)}, \tag{6.92}$$

où n est la concentration des électrons; m, la masse d'un électron; v, sa vitesse. Conformément à cette distribution, à la température T les électrons possèdent toutes les valeurs possibles des vitesses de 0 à $+\infty$; en l'absence des forces extérieures toutes les directions des vitesses sont équiprobables et changent en permanence à la suite des collisions avec les particules à charge positive. Dans les intervalles entre les collisions l'interaction d'un électron avec les autres électrons et les ions n'était pas prise en considération.

Pour calculer la conductivité électrique supposons en suivant Drude qu'en un temps unité un électron subit des collisions (i.e. change la direction de sa vitesse) avec une probabilité égale à $1/\tau$, où τ est le temps de relaxation, ou la durée du libre parcours de l'électron. Pendant le temps τ un électron couvre la distance entre les collisions égale à son *libre parcours moyen* $\langle\lambda_e\rangle = v\tau$.

Si l'on applique une différence de potentiel qui crée en chaque point un champ électrique d'intensité E aux deux extrémités opposées d'une barre de métal, alors, sous l'action de la force $F = e\mathbf{E}$ (e est la charge de l'électron), entre deux collisions, l'électron se déplacera d'un mouvement uniformément accéléré. Vers la fin de l'intervalle de temps τ la composante de la vitesse dans la direction du vecteur $\mathbf{E}$ changera pour $(e\mathbf{E}/m)\tau$. La théorie de Drude supposant qu'apres la collision la vitesse de l'électron peut avoir des directions quelconques, la contribution de v à la vitesse moyenne des électrons est nulle,

et cette vitesse moyenne dans la direction du champ **E** est égale à la moyenne de la grandeur $(e\mathbf{E}/m)$, i.e.

$$\langle \mathbf{v} \rangle = (e\mathbf{E}/m)\,\tau. \tag{6.93}$$

Cette moyenne de la vitesse dans le mouvement accéléré a reçu le nom de *vitesse de dérive* (le rapport $\langle \mathbf{v} \rangle/\mathbf{E} = b$ s'appelle *mobilité des électrons*, sa dimension est $m^2/(W \cdot s)$). L'existence pour tous les électrons de cette composante de la vitesse de même direction est traduite par le fait que dans le métal une charge négative se déplace dans la direction opposée à celle du vecteur. La densité du courant peut alors se calculer d'après l'expression

$$\mathbf{j} = ne\,\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{ne^2\tau}{m}\,\mathbf{E}. \tag{6.94}$$

D'autre part, en vertu de la loi d'Ohm, la densité de courant

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \tag{6.95}$$

En comparant les expressions (6.94) et (6.95) on voit que

$$\sigma = ne^2\tau/m = ne^2\,\langle \lambda_e \rangle/(mv). \tag{6.96}$$

Le calcul de la conductivité thermique suppose qu'en présence du gradient de température les électrons couvrent entre deux collisions les mêmes distances égales au libre parcours moyen $\langle \lambda_e \rangle$ avant de transmettre leur énergie thermique excédentaire aux atomes. En appliquant au gaz électronique la représentation de la théorie cinétique des gaz, on obtient pour la conductivité thermique une expression analogue à celle établie pour les phonons:

$$K_e = {}^1/_3 c_V^{él} \langle v \rangle \langle \lambda_e \rangle = {}^1/_3 c_V^{él} \langle v \rangle^2 \tau, \tag{6.97}$$

où $c_V^{él}$ est la chaleur spécifique du gaz électronique; $\langle v \rangle$, la vitesse moyenne des électrons. En connaissant les expressions (6.96) et (6.97) de K_e et σ on trouve leur rapport:

$$\frac{K_e}{\sigma} = \frac{1}{3}\,\frac{c_V^{él} m v^2}{ne^2}. \tag{6.98}$$

Ensuite Drude profita des résultats de la théorie cinétique et posa $c_V^{él} = 3\,Nk_B$, et $\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T$ pour obtenir à partir de (6.98) l'expression

$$\frac{K_e}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right) T = LT. \tag{6.99}$$

Ceci est justement la loi de Wiedemann-Franz, où $L = {}^3/_2\,(k_B/e)^2 = 1{,}11 \cdot 10^{-8}\ W \cdot \Omega/K^2$ indépendamment de la sorte du métal. La constante L porte le nom de *nombre de Lorentz*.

Si l'on compare le nombre de Lorentz obtenu par la théorie de Drude-Lorentz avec la valeur expérimentale moyennée suivant de

nombreux métaux et égale à $2,44\cdot10^{-8}$ W·Ω/K², alors on établit que l'accord est très mauvais, ce qui a présenté une sérieuse difficulté pour la théorie électronique des métaux. D'après ce qui vient d'être dit, pour expliquer les conductivités thermique et électrique il faut admettre que le nombre d'électrons libres dans un volume unité est très grand ; or, dans ce cas l'énergie thermique du gaz électronique $mv^2/2 = 3/2\ k_BT$ devient notable et par conséquent, la chaleur spécifique c_V^{el} doit s'approcher de la valeur $^3/_2\ Nk_B$, ce qui n'a jamais été observé dans l'expérience. De plus, pour expliquer la chaleur spécifique des solides dans le domaine des températures $T > \theta_D$ il faut admettre, qu'en général, la contribution des électrons à la chaleur spécifique n'existe pas, alors qu'à la température ordinaire elle est environ 100 fois plus petite que la valeur classique $^3/_2\ Nk_B$. La théorie classique de Drude-Lorentz aboutit ainsi à une contradiction du fait qu'elle impose un grand nombre d'électrons pour expliquer la conductivité électrique et un petit nombre d'électrons pour expliquer la chaleur spécifique.

Pour lever cette contradiction Sommerfeld en 1927, en conservant les thèses de départ de la théorie, y a introduit les astuces de la nouvelle statistique quantique de Fermi-Dirac, en indiquant que pour les électrons qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli, la distribution de Maxwell-Boltzmann doit être remplacée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3}\,\frac{1}{e^{(mv^2/2 - E_F)/(k_BT)} + 1}\,. \qquad (6.100)$$

Après avoir effectué partout cette substitution, Sommerfeld a obtenu pour K_e et σ les expressions :

$$K_e = \frac{2\pi^2}{9}\,\frac{\lambda_e k_B^2 T}{h}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3}; \quad \sigma = \frac{2}{3}\,\frac{e^2\lambda_e}{h}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3}, \qquad (6.101)$$

d'où l'on tire :

$$\frac{K_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = LT, \qquad (6.102)$$

où $L = (\pi^2/3)\,(k_B/e)^2 = 2{,}45\cdot10^{-8}$ W·Ω/K², ce qui est en parfait accord avec les données expérimentales.

Notons que dans une situation réelle le rapport K_e/σ est une grandeur constante qui ne dépend ni de la qualité du métal ni de la température seulement à la température ordinaire et plus élevée. Aux températures intermédiaires (entre leurs valeurs basses et ordinaires) ce rapport dépend de la qualité du métal et de la température, puisque dans ce domaine la conductivité thermique ne varie pas aussi vite que l'implique la loi de Wiedemann-Franz si l'on détermine la conductivité thermique d'après la conductivité électrique. Cet écart de la loi de Wiedemann-Franz est lié à ce que les

libres parcours moyens des électrons, qui correspondent aux conductivités thermique et électrique sont, en général, différents, et ne sont pas identiques comme le suppose la théorie. Ils ne sont égaux avec une précision assez grande que dans le cas des températures élevées.

Pour une évaluation qualitative du comportement de la conductivité thermique des métaux en fonction de la température utilisons encore la formule

$$K_e = {}^1/_3 c_V v_F \langle\lambda_e\rangle. \tag{6.103}$$

Toutefois, nous devons y substituer à la vitesse classique moyenne de l'agitation thermique la vitesse qui correspond à l'énergie de Fermi :

$$v_F = (\hbar/m)\,(3\pi^2 n)^{1/3}, \tag{6.104}$$

et à la chaleur spécifique classique c_V, la chaleur spécifique du gaz électronique que nous avons obtenue [voir (6.64)] à partir des idées quantiques :

$$c_V^{\text{él}} = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right) n k_B. \tag{6.105}$$

Alors, la formule (6.103) du coefficient de conductivité thermique peut s'écrire :

$$K_e = \frac{\pi^2}{3}\,\frac{n k_B}{m v_F}\,\langle\lambda_e\rangle\, T. \tag{6.106}$$

Dans la formule (6.106) il n'y a que $\langle\lambda_e\rangle$ déterminée par la diffusion des électrons sur les phonons qui dépend de la température, $\langle\lambda_e\rangle$ étant d'autant plus petite que le gaz de phonons est plus dense. Le processus de diffusion correspond au transfert de l'impulsion et de l'énergie des électrons aux vibrations du réseau, ou inversement, i.e. le processus de diffusion se ramène à ce qu'un électron émet ou absorbe des phonons.

Dans le cas des températures élevées ($T \gg \hbar\omega_D$) les plus probables sont l'émission et l'absorption des phonons de grandes énergies de l'ordre de $\hbar\omega_D$. Mais $\hbar\omega_D \ll T$, c'est pourquoi on tire de la formule (6.85) que la concentration des phonons $\langle n\rangle \approx T/(\hbar\omega_D)$. Comme on le montre dans la théorie quantique du solide (voir, par exemple, l'ouvrage de A. Abrikossov. *Introduction à la théorie des métaux normaux*. Moscou, 1972 (en russe)), l'interaction des phonons avec les électrons est décrite par l'élément matriciel de l'hamiltonien d'interaction, qui dépend de l'impulsion de diffusion, et la probabilité totale W de la diffusion avec émission (ou d'une façon analogue, avec l'absorption d'un phonon) s'avère proportionnelle à $T/\hbar$. On en tire le temps de relaxation $\tau \sim 1/W \sim \hbar/T$. Cette relation détermine également $\langle\lambda_e\rangle$. Par conséquent, K_e const, i.e. la conductivité thermique ne dépend pas de la température.

Aux basses températures ($T \ll \hbar\omega_D$) le plus grand rôle dans la diffusion des électrons est assumé par les phonons d'énergie $\hbar\omega \sim$

$\sim T$. Il en résulte que dans chaque collision l'énergie des électrons varie notablement. Puisque chaque collision fait varier l'énergie d'une grandeur d'ordre T, alors chaque collision est efficace pour la conductivité thermique. τ correspondant est proportionnel à $1/W$. Les calculs montrent qu'aux températures basses W est proportionnelle à $(T/\hbar)\ (T/\hbar\omega_D)^2$. On en tire

$$\tau \sim \langle\lambda_e\rangle \sim \frac{\hbar}{T}\left(\frac{\hbar\omega_D}{T}\right)^2 \sim \frac{1}{T^2}.$$

C'est pourquoi avec la baisse de la température la conductivité thermique des métaux [formule (6.106)] croît aux températures plus élevées à partir d'une valeur constante proportionnellement à $1/T^2$.

Aux températures les plus basses, au voisinage de 0 K, lorsque la concentration des phonons devient petite, le libre parcours $\langle\lambda_e\rangle$ limite est défini par les défauts et les impuretés et ne dépend pas de la température, alors la conductivité thermique est proportionnelle à la chaleur spécifique du gaz électronique, i.e. à T.

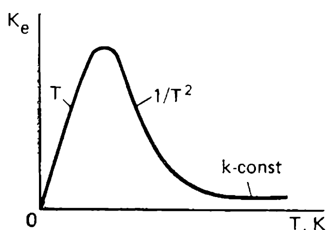


Fig. 6.18. Relation typique entre la conductivité thermique et la température des métaux

A la différence des diélectriques pour lesquels le libre parcours des phonons est déterminé aux basses températures surtout par les dimensions de l'échantillon, dans les métaux à ces températures le libre parcours des électrons est déterminé par la présence des défauts et des impuretés. Ceci est dû à ce que la dépendance entre l'énergie des électrons (près de l'énergie de Fermi) qui transportent la chaleur, et la température est faible [formule (6.57)]. La longueur d'onde de de Broglie $\lambda = \hbar/(mv_F)$ de tels électrons est de l'ordre des distances interatomiques moyennes, aussi les électrons sont-ils fortement diffusés sur les défauts de dimensions atomiques et le libre parcours moyen $\langle\lambda_e\rangle$ est délimité par ces dimensions.

Le comportement décrit de la conductivité thermique liée au transport de la chaleur par les électrons libres s'accorde bien avec les données expérimentales. Pour une large marge des températures la relation typique $K_e = K_e(T)$ est de la forme représentée sur la figure 6.18.

En conclusion notons que dans le cas général la conductivité thermique des métaux se compose de la conductivité thermique due aux phonons, et la conductivité thermique due aux électrons libres

$$K = K_V + K_e. \tag{6.107}$$

Pourtant, la comparaison mentionnée de la conductivité thermique des isolants et des métaux témoigne du fait que dans les métaux le

mécanisme de la conductivité thermique conditionné par les phonons est atténué par le mécanisme électronique de transport de la chaleur beaucoup plus efficace. Dans un isolant, à la température ordinaire, le libre parcours d'un phonon $\langle \lambda_e \rangle = 3 \cdot 10^{-8}$ cm ; la vitesse du son $\langle v_s \rangle = 10^3$ cm/s et la chaleur spécifique $c_V = 3R$, alors

$$K_V = {}^1/_3\, c_V \langle v_s \rangle \langle \lambda_{ph} \rangle = {}^1/_3 \cdot 3R \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-8} = 0{,}3R.$$

Si l'on admet que dans le métal la chaleur est transportée par des électrons, on a pour les métaux univalents $\langle \lambda_e \rangle = 10^{-5}$ cm ; $v_F = 10^8$ cm/s ; $c_V^{él} = 0{,}1R$. Il vient

$$K_e = {}^1/_3 \cdot 0{,}1R \cdot 10^8 \cdot 10^{-5} = 0{,}3 \cdot 10^2 R.$$

En admettant que la contribution des phonons à la conductivité thermique du métal est comparable à la conductivité thermique dans un isolant, on obtient

$$K_e / K_V \approx 10^2,$$

i.e. que la conductivité thermique due aux électrons est 100 fois supérieure à celle due aux phonons.

Notons également que pour des corps purs les valeurs de la conductivité thermique au maximum de la dépendance $K = K(T)$ ne se distinguent pas trop [de 1000 à 20 000 W/(m·K)] pour de nombreux métaux et cristaux non métalliques, mais de part et d'autre du maximum pour les non-métaux la conductivité thermique baisse avec la température plus vite que pour les métaux (comparez fig. 6.17 et 6.18). Aussi aux températures assez basses et assez élevées les non-métaux conduisent-ils plus mal la chaleur que les métaux. Mais il y a une exception à cette règle. Ainsi, le diamant ($K_V = 550$ W/(m·K)) à la température ordinaire conduit mieux la chaleur que l'argent ($K_e = 407$ W/(m·K)). Comme l'a montré l'analyse, cette anomalie est liée à la rigidité de la liaison interatomique et à la masse des particules constitutives du cristal. Plus la liaison est rigide, plus la masse des particules est petite, plus la conductivité thermique est élevée.

6.4. Diffusion dans les solides

Les vibrations thermiques des atomes dans les solides se ramènent surtout aux vibrations de faible amplitude effectuées autour des positions d'équilibre moyennes. Pourtant, l'interaction avec les atomes voisins fait que leur énergie cinétique ne reste pas constante. Même lorsque cette énergie est petite, d'après la loi maxwellienne de la distribution des vitesses il se trouve toujours dans un cristal un certain nombre d'atomes dont l'énergie cinétique est assez grande. Un tel atome peut quitter sa position d'équilibre, et en surmontant la barrière de potentiel créée par les atomes qui l'entourent, passer à une autre position d'équilibre non occupée. L'atome perd alors l'énergie excédentaire en la transmettant aux atomes du réseau cris-

tallin. Dans un certain temps il peut de nouveau accumuler une énergie suffisante pour s'échapper du nouvel entourage et passer dans l'entourage voisin. *Ce sont ces déplacements des atomes dus à l'agitation thermique, qui, justement, sont à la base des processus de diffusion dans les solides.*

La diffusion qui se borne au déplacement des atomes d'un élément dans le réseau d'un autre est dite *atomique*. Cette forme se prête à la plus simple interprétation physique, ce qui a permis de l'étudier le plus à fond. Un cas particulièrement simple de la diffusion atomique est présenté par l'*autodiffusion* qui est le déplacement des atomes des éléments dans leur propre réseau cristallin.

Dans un réseau cristallin parfait, où les atomes n'effectuent que des mouvements vibratoires autour de leurs positions d'équilibre, les processus de diffusion sont, en général, très peu probables. Le déplacement de diffusion des atomes d'impureté ou des atomes propres du réseau est toujours lié à la présence dans le réseau des imperfections simples, telles que les lacunes, les intersticiels, les lacunes doubles, ainsi que des imperfections plus compliquées, notamment, les dislocations, les interfaces, les clusters (accumulations) lacunaires et d'impuretés.

Actuellement il existe une vaste littérature où l'on décrit en détail les divers aspects de la théorie moderne de la diffusion dans les solides, fondée sur les idées fondamentales de la cinétique physique et de la thermodynamique non équilibrée, et liée à la théorie des imperfections dans les cristaux.

Dans la présente section nous ne traiterons que certaines questions qui d'après nous doivent donner la notion la plus générale d'un des processus des plus importants de transfert dans les solides, dont l'ignorance rendrait impossible la compréhension des modifications de leurs propriétés provoquées par des effets thermiques différents. Tout recuit s'accompagne de diffusion. La diffusion est largement appliquée comme méthode d'alliage des solides.

Dans ce qui suit nous exposerons les considérations qui s'ensuivent de la théorie cinétique des cristaux réels élaborée par Frenkel et qui sont à la base de la **théorie de la diffusion** qu'il a proposée. D'après Frenkel, l'agitation thermique des atomes constitue un ensemble des processus suivants :

1) les atomes vibrent autour des positions d'équilibre régulières ;

2) un atome ou un ion qui possède une énergie suffisante peut passer de sa position régulière dans le nœud du réseau à une « position irrégulière », i.e. dans un interstice. Frenkel a nommé ce processus *dissociation* des atomes liés ;

3) un atome dissocié peut effectuer longtemps des vibrations autour de sa position irrégulière, avant de surmonter la barrière de potentiel pour occuper une nouvelle position libre (régulière ou irrégulière) ;

4) il se peut qu'un ion passe d'une position irrégulière en une position irrégulière distante de δ;

5) un atome dissocié peut également passer (avec une certaine probabilité) dans le nœud vacant du réseau (trou). Frenkel a appelé ce processus *association* des atomes dissociés;

6) il se peut que les nœuds vacants (trous) se déplacent, étant donné qu'en équilibre thermique une certaine quantité d'atomes occupent l'espace intersticiel; par conséquent, dans le réseau cristallin il existe une quantité correspondante de nœuds vacants (trous).

Le processus de passage des atomes d'une position d'équilibre régulière en une autre a été appelé par Frenkel *diffusion des trous* ou des *sites inoccupés* du réseau. Les deux processus, le déplacement des sites vacants (trous) et le mouvement des atomes dans l'espace interatomique, i.e. celui des atomes dissociés, réalisent dans un solide la diffusion.

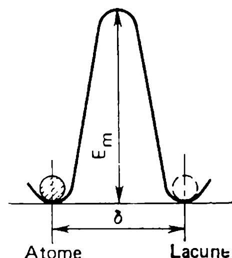


Fig. 6.19. Barrière de potentiel d'une hauteur de E_m surmontée par un atome pour la transition dans le site libre à droite

De cette façon, l'agitation thermique décrite ci-dessus provoque, quelle que soit la température, un « brassage » continu des atomes qui composent le solide. En présence des nœuds vacants dans le réseau, la vitesse du « brassage » exprimée par la probabilité P_m de la transition de l'atome d'une position d'équilibre (dans le nœud du réseau) en une autre (fig. 6.19), varie avec la température en vertu du caractère statistique du processus d'après la loi exponentielle :

$$P_m \approx \nu_0 \exp [-E_m/(k_B T)], \qquad (6.108)$$

où E_m est la hauteur de la barrière de potentiel (*énergie de la migration des lacunes*) que doit surmonter un atome pour passer d'une position d'équilibre en une autre; $\nu_0 \sim 10^{13}$ s^{-1}, la fréquence propre des vibrations de l'atome. A la température donnée, la probabilité P_m est déterminée par la valeur de E_m qui dépend de la résistance de la liaison des atomes dans le réseau. De la sorte, pour que la diffusion ait lieu, il faut que l'atome surmonte la barrière de potentiel de hauteur E_m créée par ses voisins.

En imitant Frenkel, examinons la diffusion des atomes suivant les lacunes. Supposons que dans le réseau cristallin un atome et une lacune se trouvent tout près comme c'est représenté sur la figure 6.19. Une fluctuation d'énergie assez grande peut faire passer l'atome dans la lacune voisine qui se trouve à droite. Après un tel passage qui est un acte élémentaire d'autodiffusion, la lacune se déplace à gauche d'une distance interatomique élémentaire δ. La

probabilité du passage de l'atome d'un nœud dans une lacune est déterminée par l'expression (6.108). Il est évident qu'elle doit être inversement proportionnelle au temps τ de la vie « sédentaire » de l'atome (de la lacune) dans le nœud, alors

$$\tau = \frac{1}{P_m} = \tau_0 \exp\,[E_m/(k_B T)], \qquad (6.109)$$

où τ_0 est la période des vibrations propres de l'atome qui correspond à la fréquence maximale du spectre acoustique, égale d'après l'ordre de grandeur, à 10^{-13} s. Comme le montre (6.109) le temps de la vie « sédentaire » dépend de la température. Plus la température d'un corps est élevée, plus le temps passé par l'atome dans le nœud est court. Ainsi, pour le germanium l'énergie de la migration $E_m = 1$ eV $= 1{,}6\cdot 10^{-19}$ J, alors, à la température ordinaire ($T = 300$ K)

$$\tau = 10^{-13}\,e^{40} = 10^{-13}\cdot 2\cdot 10^{17} = 2\cdot 10^{4}\ \text{s}.$$

et à 900 K,

$$\tau = 10^{-13}\cdot e^{12,7} = 10^{-13}\cdot 3\cdot 10^{5} = 3\cdot 10^{-8}\ \text{s},$$

i.e. dans ce dernier cas dans le réseau cristallin une lacune effectue près de 10^8 sauts ($1/\tau = 10^8$) en 1 s, en parcourant une voie très embrouillée suivant une ligne brisée (la direction d'un saut étant aléatoire) égale au produit du nombre de sauts 10^8 par la distance d'un saut élémentaire $\delta \approx 3\cdot 10^{-8}$ cm. La vitesse moyenne à laquelle la lacune se déplace dans le cristal

$$\langle v\rangle = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp\,[-E_m/(k_B T)]. \qquad (6.110)$$

A $T = 900$ K pour le germanium la vitesse moyenne est

$$\langle v\rangle = \frac{\delta}{\tau} = \frac{3\cdot 10^{-8}\ \text{cm}}{3\cdot 10^{-8}\ \text{s}} = 1\ \text{cm/s}.$$

Au Ch. 3, en partant des conditions d'équilibre hydrodynamique, on a montré que la concentration des lacunes dépend de la température :

$$V_1 = n/N = \exp\,[(-E_1\ (k_B T)], \qquad (6.111)$$

où E_1 est l'énergie de formation d'une lacune. Si, par exemple, $E_1 = 1$ eV et $T = 1000$ K, alors $n/N \sim 10^{-5}$. Comme le montrent les évaluations pour les métaux de structure à empilement compact, la concentration des lacunes, même près de la température de fusion, est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4}. Ce qui vient d'être dit témoigne que dans les solides, même à des températures aussi élevées, la concentration des lacunes en équilibre thermique s'avère très faible. Ceci permet dans un cristal d'assimiler l'ensemble des lacunes à un gaz parfait, puisque pour les concentrations mentionnées les lacunes se trouvent l'une par rapport à l'autre à des distances notables et n'in-

teragissent donc pas entre elles. En effet, si un volume unité compte n lacunes, la distance moyenne entre elles $l = 1/n^{1/3}$. Puisque $n = V_1 N$, où $N = 1/a^3$ (a est le paramètre de la maille cubique élémentaire), alors $l = a\, V_1^{1/3} = a/10^{-4/3} = 20\, a = 6 \cdot 10^{-7}$ cm. C'est à peu près la distance à laquelle dans les conditions normales se trouvent les molécules de l'air. Dans les conditions normales 1 cm^3 d'air compte près de $2{,}7 \cdot 10^{19}$ molécules. Par conséquent, la distance moyenne entre les molécules est $1/(2{,}7 \cdot 10^{19})^{1/3} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ cm.

L'allure du déplacement des lacunes dans un solide et des particules dans un gaz étant analogue, pour calculer le coefficient de diffusion des lacunes D_1 dans les cristaux on peut utiliser la formule de la théorie cinétique des gaz :

$$D = {}^1/_3\, \langle v \rangle\, \langle \lambda \rangle = {}^1/_3\, \langle \lambda^2 \rangle / \tau, \qquad (6.112)$$

où $\langle \lambda \rangle$ est le libre parcours moyen d'une particule de gaz ; τ, le temps entre deux collisions ; $\langle v \rangle$, la vitesse moyenne de la particule. La différence par rapport à un gaz consiste en ce que dans un solide les déplacements élémentaires ont la même valeur δ. Il est donc plus commode de remplacer les valeurs moyennes du libre parcours par des valeurs quadratiques. Désignons par x le libre parcours réel (variable) des particules dans un gaz. Alors, la probabilité que la particule couvre cette voie x sans subir aucune collision est proportionnelle à $e^{-x/\langle \lambda \rangle}$, et la moyenne quadratique de x est égale à

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty x^2 e^{-x/\langle \lambda \rangle}\, dx}{\int_0^\infty e^{-x/\langle \lambda \rangle}\, dx} = 2\, \langle \lambda^2 \rangle. \qquad (6.113)$$

On en tire $\langle \lambda^2 \rangle = \langle x^2 \rangle / 2$. Posons pour un cristal $\langle x^2 \rangle = \delta$, alors pour le coefficient de diffusion des lacunes on obtient

$$D_1 = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0}\ \exp\ [-E_m/(k_B T)]. \qquad (6.114)$$

Des raisonnements analogues peuvent se faire pour le déplacement des atomes suivant les interstices. Dans toutes les formules mentionnées il faut alors entendre par τ_0 la période des vibrations de l'atome dans l'interstice, et par E_m, la hauteur de la barrière qui empêche l'atome de passer d'un interstice dans l'interstice voisin. Il est clair qu'un tel passage se produit à une vitesse plus grande, puisque les barrières entre les interstices sont plus basses que celles entre les atomes logés dans les nœuds, et près d'un atome diffusant il existe toujours un interstice vacant tout prêt.

Jusque-là nous avons parlé du déplacement des lacunes dans un cristal, lié au mouvement des atomes. *A la différence d'une lacune près de laquelle il y a toujours des atomes logés dans les nœuds, un atome*

se déplace dans un cristal à une vitesse plus faible. Ceci est dû au fait que pour effectuer un saut élémentaire un atome doit encore « attendre » un certain moment qu'une lacune s'approche de lui. La probabilité P_l pour qu'une lacune se trouve près de l'atome est évidemment égale au rapport entre le nombre de lacunes n et le nombre total d'atomes N dans le réseau, et ce rapport, comme nous l'avons vu, est égal à la concentration des lacunes $n/N = \exp[-E_l/(k_BT)]$. C'est pourquoi la probabilité totale P pour qu'une lacune se trouve près de l'atome et que l'atome passe simultanément dans cette lacune, est égale au produit des probabilités

$$P = P_m P_l = \frac{1}{\tau_0} \exp[-E_m/(k_BT)] \exp[-E_l/(k_BT)] = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{k_BT}\right), \quad (6.115)$$

où $Q = E_m + E_l$ est l'*énergie d'activation du processus d'autodiffusion*. Il est évident que la fréquence du passage est proportionnelle à sa probabilité

$$1/\theta = P, \quad (6.116)$$

où $\theta = \tau_0 \exp[Q/(k_BT)]$ est le temps disponible de la vie « sédentaire » de l'atome.

Dans le cas du mécanisme lacunaire, la vitesse moyenne avec laquelle l'atome se déplace dans le cristal est

$$\langle v_a \rangle = \frac{\delta}{\theta} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp[-Q/(k_BT)]. \quad (6.117)$$

L'évaluation de $\langle v_a \rangle$ de Ge pour lequel $Q = E_m + E_l = 3\text{eV}$, amène à 900 K la valeur de 10^{-11} cm/s.

En utilisant (6.114) et (6.116) on trouve l'expression du coefficient de diffusion d'un atome suivant les lacunes:

$$D = V_l D_l = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp[-Q/(k_BT)] = D_0 \exp[-Q/(k_BT)], \quad (6.118)$$

où le facteur préexponentiel $D_0 = \delta^2/(6\tau_0)$. La formule (6.118) coïncide complètement avec la loi d'Arrhenius de la relation observée expérimentalement entre le coefficient de diffusion dans les solides et la température.

La théorie de Frenkel a donné une justification correcte de cette dépendance, mais elle n'a pas réussi à révéler complètement le sens physique des paramètres de diffusion D_0 et Q. Le facteur préexponentiel D_0 est, en général, dépourvu d'un sens quelconque, alors que l'énergie d'activation Q doit être liée, probablement, d'après le sens, aux forces de liaison interatomiques du cristal. Pour relier la grandeur Q aux autres propriétés du cristal et établir si son calcul est possible il faut trouver une relation plus définie entre les autres types

possibles du déplacement des atomes dans le réseau (déplacement suivant les interstices, échange de sites, etc.). De telles tentatives ont été entreprises par de nombreux auteurs, mais les formules obtenues ne sont justifiées que pour un mécanisme de diffusion bien défini.

Dans une situation réelle, la marche des processus de diffusion est bien plus compliquée et simultanément peuvent intervenir non seulement un, mais aussi plusieurs mécanismes. Aussi les formules obtenues par divers auteurs ne conviennent-elles généralement dans les expériences relatives à la diffusion que pour des évaluations grossières. Pour déduire (6.118) nous avons utilisé la formule de la concentration des lacunes $n/N = e^{-E_l/(k_B T)}$, qui ne rend pas compte de la variation des fréquences des vibrations des atomes au voisinage de la lacune lors de sa formation. En tenant compte de ce facteur on aboutit à l'expression suivante de la concentration des lacunes:

$$n/N = \exp [S_l/(k_B T)] \exp [-E_l/(k_B T)],$$

où S_l est l'entropie de la formation d'un défaut. Compte tenu de cette circonstance, dans les cas courants, l'expression de la vitesse des passages (fréquence du passage) s'écrit:

$$\nu = \nu_0 \exp [S_m/(k_B T)] \exp [-E_m/(k_B T)],$$

où $\nu_0 = k_B \Theta_D / \hbar$; Θ_D, la température de Debye; $\hbar$, la constante de Planck; S_m, l'entropie de l'activation lors de la migration.

Si la diffusion d'un atome est définie par le déplacement des lacunes, la probabilité qu'il se déplace d'une distance interatomique est égale à la probabilité qu'une lacune se trouve près de lui, multipliée par la probabilité pour que l'atome occupe cette lacune. Alors, la vitesse du déplacement de l'atome:

$$I = \nu \frac{n}{N} = \nu_0 \exp [S_m/(k_B T)] \exp [-E_m/(k_B T)] \exp [S_l/(k_B T)] \times$$
$$\times \exp [-E_l/(k_B T)] = \nu_0 \exp \left(\frac{S_m + S_l}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{E_m + E_l}{k_B T} \right) =$$
$$= I_0 \exp [-Q/(k_B T)].$$

On peut montrer que le coefficient de diffusion D est lié à I par la relation

$$D = \alpha \delta^2 I,$$

où α est le facteur géométrique qui dépend du type de la structure De cette façon

$$D = D_1 \exp [-Q/(k_B T)]; \quad D_1 = \alpha\delta^2 \exp [S/(k_B T)],$$

où $S = S_m + S_l$ est l'entropie d'activation. Notons que les formules mentionnées sont vraies non seulement pour le mécanisme lacu-

naire, mais aussi pour tout mécanisme lié aux défauts d'origine thermique.

Pour construire la relation thermique des coefficients de diffusion [formule (6.118)] en partant des données expérimentales et par là même déterminer les paramètres de diffusion D_0 et Q, il faut savoir calculer le coefficient de diffusion D à la température donnée. A cet effet on utilise ordinairement comme modèle les solutions des équations de diffusion. On attribue au coefficient de diffusion une valeur telle que les résultats des expériences soient en accord avec ces solutions.

L'application de la théorie des fluctuations aléatoires à la diffusion des atomes dans les solides conduit aux équations analogues à la première et à la deuxième loi de Fick. A. Fick a utilisé pour la méthode qualitative du calcul de la diffusion les équations de la conductivité thermique déduites par Fourier. A cet effet il partait de l'hypothèse que dans un milieu isotrope la quantité J de la matière du matériau diffusant passant en un temps unité par une aire unité de section droite est proportionnelle au gradient de concentration C mesuré suivant la normale à cette section

$$J = -D\text{grad}C = -D\nabla C. \tag{6.119}$$

Ici J est la densité du flux des atomes diffusants ; C, leur concentration ; ∇, l'opérateur du gradient. Dans le cas général, la diffusion est anisotrope et le coefficient de diffusion D, tenseur de rang deux, s'écrit :

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} . \tag{6.120}$$

L'équation (6.119) s'appelle **première loi de Fick d'un flux stationnaire.** Pour une diffusion unidimensionnelle et un milieu isotrope l'équation de Fick est de la forme:

$$J_x = -D\frac{\partial C}{\partial x} . \tag{6.121}$$

C caractérisant la quantité de matière dans un volume unité, (6.121) entraîne que la dimension du coefficient de diffusion D est L^2T^{-1}, où L est la longueur et T, le temps. Ordinairement, D est exprimé en cm^2/s ou m^2/s.

Pour un flux non stationnaire il est facile d'obtenir en vertu de (6.121) la deuxième loi de Fick en partant des considérations bien simples suivantes. La vitesse de l'accumulation du matériau diffusant dans un élément de volume donné est la différence entre le flux incident et le flux sortant par temps unité. Considérons deux plans parallèles dont la surface est égale pour chacun à l'unité, la distance entre eux étant dx. Conformément à (6.121) le flux passant par le

premier plan vaut $J = -D\,(\partial C/\partial x)$, et le flux passant par le deuxième plan:

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} = -D\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right).$$

Alors, la différence des flux:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right).$$

Mais $\partial J/\partial x$ est égal à la vitesse de la variation de la concentration prise avec le signe opposé, i.e. à $-\partial C/\partial t$. De cette façon

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right). \qquad (6.122)$$

Sous la condition que le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration, i.e. qu'il est une grandeur constante, on obtient sous une forme différentielle la **deuxième loi de Fick de la diffusion unidimensionnelle**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \qquad (6.123)$$

où $C = C\,(x,\ t)$ dépend du temps t et de la profondeur de la diffusion x. Pour la diffusion tridimensionnelle et milieu isotrope

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right). \qquad (6.124)$$

L'information sur les paramètres de la diffusion dans les solides est fournie surtout par les expériences.

Ordinairement, dans la pratique de la recherche expérimentale des processus de la diffusion des impuretés dans les solides on recourt aux solutions de l'équation de la deuxième loi de Fick relative au cas unidimensionnel sous des conditions initiales et aux limites définies par le problème physique concret. Examinons deux cas typiques les plus fréquents des conditions aux limites et leurs solutions respectives.

Diffusion à partir d'une source permanente. Le matériau diffusant est amené dans un corps demi-infini par le plan $x = 0$ de façon que sa concentration superficielle C_0 soit maintenue constante. Les conditions aux limites du problème (t est le temps):

$C\,(x,\ t) = C_0$ avec $x = 0$ pour tous les t;

$C\,(x,\ t) = 0$ avec $x > 0$ et $t = 0$;

$C\,(x,\ t) = C$ avec $x > 0$ et $t > 0$.

Sous ces conditions la solution de l'équation (6.123) est de la forme :

$$C(x,\ t) = C_0\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-z^2)\,dz\right], \qquad (6.125)$$

où z est la constante d'intégration. L'intégrale de (6.125) s'appelle *fonction des erreurs* (intégrale de Gauss), elle est notée erf $[x/(2\sqrt{Dt})]$ et l'équation (6.125) s'écrit

$$C(x,\ t) = C_0\left(1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = C_0 \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \qquad (6.126)$$

où erfc est la forme abrégée de l'écriture de la fonction des erreurs supplémentaire 1 — erf. Comme le montre (6.126) la distribution de la concentration $C(x,\ t)$ est déterminée par trois grandeurs: C_0, D et le temps de diffusion t. La solution de (6.126) décrit bien la distribution de l'impureté en profondeur lors de la diffusion à partir d'un milieu de gaz ou de vapeur. La figure 6.20 représente les distributions en profondeur des concentrations relatives des impuretés pour trois valeurs différentes du temps de diffusion t.

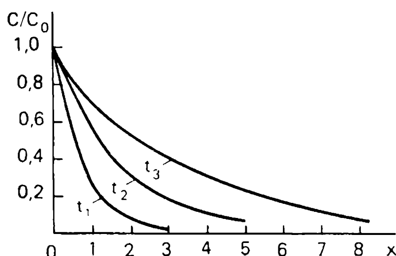


Fig. 6.20. Relation entre les concentrations relatives de l'impureté diffusante et la profondeur de la diffusion ($t_3 > t_2 > t_1$)

L'expérience (par exemple avec l'application de la méthode des atomes marqués) permet de déterminer la forme du rapport des concentrations $C/C_0 = f(x)$ à partir de laquelle on trouve C/C_0 pour un x défini, puis d'après la formule (6.126) on calcule erfc $[x/(2\sqrt{Dt})]$, et, par suite, erf $[x/(2\sqrt{Dt})] = \operatorname{erf} y$. En connaissant erf$y$ on trouve d'après les *Tableaux* *) $y = x/(2\sqrt{Dt})$, d'où pour des x et t connus on détermine le coefficient de diffusion D à la température donnée.

Diffusion à partir d'une source non permanente. La source d'épaisseur h se situe à la surface $x = 0$ d'un corps demi-infini. La différence notable par rapport au cas précédent consiste dans le fait que la source du matériau diffusant se compose d'une quantité finie d'impuretés et non d'une quantité infinie, i.e. la distribution initiale de l'impureté est donnée sous la forme:

$$C(x,\ 0) = \begin{cases} C_0 & \text{pour } 0 \leqslant x \leqslant h, \\ 0 & \text{pour } h \leqslant x \leqslant \infty \end{cases}$$

---

*) Voir, par exemple: *Tableaux des fonctions probabilistes.* Centre de calcul de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Moscou, 1970, t. 1 (en russe).

Si l'on fait tendre h vers zéro et tient compte que $C_0h = Q_0$ est la quantité initiale du matériau dans la couche rapportée à la surface unité de la couche, la solution de la deuxième équation de Fick (6.123) se présente comme suit :

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \qquad (6.127)$$

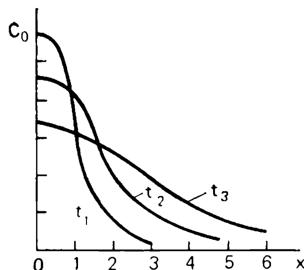


Fig. 6.21. Relation entre la concentration de l'impureté diffusante et la profondeur ($t_3 > t_2 > t_1$)

La figure 6.21 visualise plusieurs relations (6.127) pour des valeurs différentes de la durée de la diffusion. En comparant les courbes des figures 6.20 et 6.21 on établit sans peine que dans le premier cas la distribution de la concentration près de la surface ne dépend pas du temps de diffusion, alors que dans le deuxième cas elle est caractérisée par la décroissance continue de la concentration en surface.

Si l'on construit à partir des données expérimentales le graphique de la relation entre $\ln C(x, t)$ et x^2, alors, d'après (6.127) on obtient une droite (fig. 6.22) :

$$\ln C(x, t) = \ln \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D t}} - \frac{x^2}{4Dt}; \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4Dt}.$$

Après avoir calculé tg α et le temps de diffusion t on trouve le coefficient de diffusion D. En calculant les coefficients de diffusion

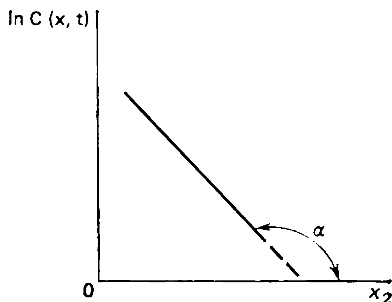


Fig. 6.22. Graphique de la relation $\ln C(x, t) = f(x^2)$ qui correspond à la formule (6.127)

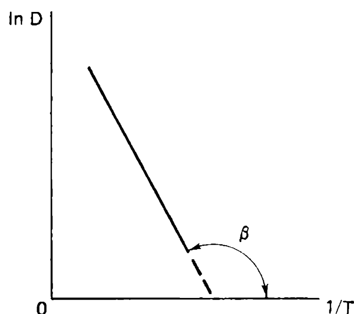


Fig. 6.23. Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température

pour plusieurs températures construisons la dépendance entre le coefficient et la température [formule (6.118) et figure 6.23] :

$$\ln D = \ln D_0 - Q/(RT). \qquad (6.128)$$

D'après la tangente de l'angle de pente $\mathrm{tg}\,\beta = -Q/R$ cherchons l'énergie d'activation du processus de diffusion, puis D_0 à partir de (6.128).

Les coefficients de diffusion dans les solides sont très petits, bien plus petits que dans les gaz. Ainsi, à la température ordinaire le coefficient d'autodiffusion de l'or est d'environ 10^{-35} m²/s, et pour l'oxygène dans l'atmosphère il est égal à peu près à 10^{-5} m²/s.

L'énergie d'activation de l'autodiffusion de divers éléments varie dans de larges limites. Pour un grand nombre d'éléments l'analyse statistique des données montre que l'énergie d'activation de l'autodiffusion justifie la relation bien simple:

$$Q = 18\,RT_{\mathrm{fus}}, \tag{6.129}$$

où $R = 8{,}314$ J·mole⁻¹K⁻¹; T, est la température de fusion, K. Ainsi, pour l'or ($T_{\mathrm{fus}} = 1336$ K) l'énergie d'activation calculée d'après la formule (6.129) fait $2\cdot10^5$ J·mole⁻¹, ce qui coïncide assez bien avec la valeur $Q = 1{,}9\cdot10^5$ J·mole⁻¹ fournie par les expériences avec l'application de la méthode des atomes marqués.

Dans la plupart des cas le facteur préexponentiel D_0 varie dans un intervalle relativement étroit de 10^{-6} à 10^{-4} m²/s.

Les paramètres de la diffusion déterminés ordinairement par des mesures à des températures élevées sont d'un grand intérêt pour comprendre les processus variés dont les solides sont le siège, car ils permettent de juger sur la mobilité des atomes et des imperfections du réseau cristallin.

Pour trouver les réponses aux questions qui ne cessent de se multiplier sur la mobilité des atomes il faut poursuivre une étude plus profonde des processus de diffusion non seulement dans les conditions ordinaires, mais aussi dans des conditions liées aux diverses interventions de l'extérieur, telles que l'irradiation par des flux des particules chargées, la présence des champs électriques et magnétiques extérieurs, etc. La nouvelle information fournie par une telle étude sera d'une aide inestimable pour la résolution de nombreux problèmes de la physique du solide.

CHAPITRE 7

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES SOLIDES

7.1. Classification des solides d'après la conductivité électrique

Nous avons noté au Chapitre 2 que la classification des solides peut avoir à sa base des indices différents. D'après la conductivité électrique σ tous les solides peuvent être rangés en trois grands groupes: *métaux*, *diélectriques* et *semi-conducteurs*. Les métaux sont de merveilleux conducteurs de courant électrique. A la température ordinaire leur conductivité électrique varie de 10^4 à $10^6 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Les diélectriques, au contraire, ne laissent pratique-

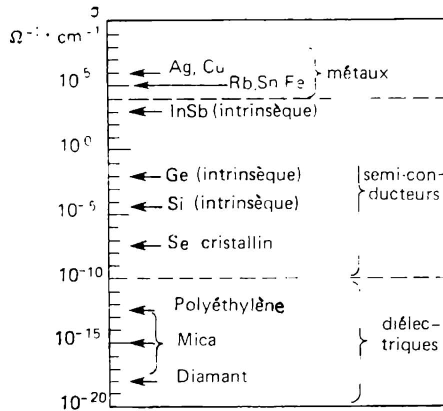


Fig. 7.1. Intervalle de la variation de la conductivité électrique de différents solides à la température ordinaire

ment pas passer le courant, on les utilise comme isolants. La conductivité électrique de ce groupe de corps est inférieure à $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Les solides à valeurs intermédiaires de σ, i.e. de 10^4 à $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ sont rangés dans la classe des semi-conducteurs.

La figure 7.1 montre que la conductivité électrique de divers matériaux varie dans de très larges limites. Bien plus, le même solide peut avoir une conductivité différente suivant la teneur en impuretés ou en défauts. Ainsi, la conductivité électrique du sili-

cium cristallin varie de 10^3 à $10^{-5}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, alors que σ du semi-conducteur CdS repose dans l'intervalle de 10^3 à $10^{-12}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$. Cet exemple montre en particulier que lors du passage d'un groupe de corps à un autre les valeurs de la conductivité électrique peuvent se recouvrir. C'est pourquoi la classification des solides d'après la conductivité électrique n'est pas parfaitement univoque. La différence entre les métaux d'une part, et les diélectriques et les semi-conducteurs de l'autre est assez bien traduite par la variation des relations entre la conductivité électrique et la température. Pour les semi-conducteurs et les diélectriques cette relation (dans un certain intervalle des températures) est décrite par l'expression de la forme:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\Delta E/(k_B T)\right], \tag{7.1}$$

i.e. σ croît avec la température suivant une loi exponentielle. Dans les métaux, lorsque la température augmente, la conductivité électrique diminue:

$$\sigma = \sigma_{01}\frac{T_0}{T}. \tag{7.2}$$

σ_0, σ_{01}, T_0 des expressions (7.1) et (7.2) sont des constantes. Aux températures proches de 0 K la conductivité électrique de nombreux métaux cesse de varier et possède une certaine valeur finie. Dans certains métaux apparaît un état supraconducteur. Les diélectriques et les semi-conducteurs sont caractérisés par le fait qu'à $T \to 0$ K leur conductivité électrique s'annule.

Le modèle des électrons libres examiné au chapitre précédent dû à Drude et perfectionné par Lorentz, et surtout le modèle de Sommerfeld qui rend compte de l'allure quantique du gaz électronique, expliquent assez bien plusieurs propriétés des métaux. Pourtant, ni l'un ni l'autre ne répondent pas aux questions, à savoir: pourquoi la conductivité électrique de divers solides varie dans des limites si larges? Pourquoi certains corps sont de bons conducteurs du courant électrique, alors que d'autres sont des diélectriques? Pourquoi aux basses températures dans certains solides apparaît la supraconductivité?

L'absence des réponses aux questions posées est due évidemment aux simplifications excessives des modèles des électrons libres. Voici celles qui sont les plus importantes:

1) approximation des électrons libres qui ne tient pas compte de l'influence des ions à charge positive sur le mouvement des électrons dans les intervalles entre les collisions;

2) approximation des électrons indépendants qui suppose l'absence d'interaction entre eux.

Les difficultés principales auxquelles butent les théories de Drude-Lorentz et de Sommerfeld sont engendrées par l'approxima-

tion des électrons libres. L'interaction des électrons entre eux et avec le réseau cristallin est prise en compte par la théorie des bandes des solides, dont les principes sont exposés dans ce qui suit.

7.2. Equation de Schrödinger pour un solide

Tout solide se compose d'atomes, i.e. représente un ensemble des noyaux et des électrons. Dans les solides cristallins les noyaux des atomes se disposent aux nœuds du réseau cristallin qui possède une périodicité spatiale. Dans les corps amorphes la disposition des noyaux est plus ou moins aléatoire.

L'état stationnaire de toutes les particules est décrit par l'*équation de Schrödinger*:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{7.3}$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien de l'ensemble tout entier des particules, i.e. l'hamiltonien du solide ; Ψ, la fonction d'onde propre ; E, l'énergie du solide. Désignons par $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, . . . les rayons vecteurs des électrons, et par $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$, les rayons vecteurs des noyaux. Soit M_k, la masse du noyau d'un atome de la famille k, et m, la masse d'un électron.

L'hamiltonien d'un système de particules

$$\hat{H} = \hat{K} + U, \tag{7.4}$$

où $\hat{K}$ est l'opérateur de l'énergie cinétique de ce système ; U, son énergie potentielle. Pour le solide considéré l'opérateur de l'énergie cinétique

$$\hat{K} = -\left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k}\Delta_k\right). \tag{7.5}$$

Ici $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ est l'opérateur laplacien de l'i-ième particule. Le premier terme de (7.5) est un opérateur d'énergie cinétique des électrons, le deuxième, celui des noyaux.

L'énergie potentielle de l'ensemble des particules constitutives d'un solide se compose des énergies d'interaction deux à deux des électrons avec les électrons, des noyaux avec les noyaux et des électrons avec les noyaux:

$$U = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_k \sum_{l\neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \frac{1}{2}\sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \tag{7.6}$$

Les deux premiers termes de (7.6) expriment l'énergie de la répulsion coulombienne des électrons et des noyaux respectivement, et

le troisième terme, l'énergie d'attraction des électrons aux noyaux. Ainsi, l'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\left[-\left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i+\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k}\Delta_k\right)+\frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\sum_k\sum_{l\neq k}\frac{Z_kZ_le^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_l|}-\frac{1}{2}\sum_i\sum_k\frac{Z_ke^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_k|}\right]\Psi=E\Psi. \quad (7.7)$$

La fonction d'onde qui figure dans (7.7) dépend des coordonnées de toutes les particules, i.e.

$$\Psi=\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_n). \quad (7.8)$$

Si à cette fonction d'onde on impose des restrictions qui se déduisent de son sens physique (finalité, univocité, continuité), l'équation de Schrödinger (7.7) aura alors une solution non pas pour toutes, mais seulement pour certaines valeurs de E. Ces valeurs de E, solutions de l'équation (7.7), déterminent les niveaux d'énergie (spectre énergétique) d'un solide.

Pourtant, le nombre de variables indépendantes étant énorme, l'équation (7.7) ne peut pas être résolue de nos jours sous sa forme générale. Pour obtenir une solution approchée on recourt à plusieurs hypothèses simplificatrices.

Premièrement, portons notre attention sur le fait que par suite de la différence entre les masses des noyaux et des électrons ($M_k \gg m$) l'allure du mouvement de ces particules est sensiblement différente. Les noyaux dans les cristaux effectuent des vibrations vis-à-vis de certaines positions d'équilibre. Quant aux électrons, ils participent au mouvement progressif de rotation. De plus, leur vitesse est beaucoup plus grande que celle des noyaux. Chaque changement de la position des noyaux conduit pratiquement à une nouvelle distribution instantanée des électrons. Le mouvement des noyaux étant lent, les électrons sont entraînés par lui et il en résulte la conservation de l'entité de l'atome. En même temps en vertu de l'inertie le noyau ne suit pas le mouvement de chaque électron. Il se déplace dans le champ moyenné de tous les électrons.

L'approximation qui rend compte de la différence entre les mouvements des noyaux et des électrons s'appelle *approximation adiabatique* ou *de Born-Oppenheimer*. L'hypothèse la plus grossière doit consister en ce que les noyaux sont au repos. Dans ce cas les rayons vecteurs des noyaux $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N$ ne présentent déjà plus des variables, mais constituent des coordonnées fixes des nœuds du réseau: $\mathbf{R}_{01}, \mathbf{R}_{02}, \ldots, \mathbf{R}_{0N}$. Compte tenu de cette hypothèse l'équation de Schrödinger devient bien plus simple. En effet, si les noyaux des atomes sont au repos, leur énergie cinétique s'annule. L'énergie potentielle d'interaction des noyaux devient une certaine

constante, i.e.

$$\frac{1}{2}\sum_{k}\sum_{l\neq k}\frac{Z_kZ_le^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0|\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_l|}=\text{const.} \tag{7.9}$$

Par un choix convenable de l'origine de l'énergie on peut l'annuler. Si l'on en tient compte l'équation de Schrödinger devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\Delta_i+\frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\,|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}-\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}\sum_i\sum_k\frac{Z_ke^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_{0k}|}\right]\Psi_e=E_e\Psi_e. \tag{7.10}$$

Cette équation décrit le mouvement des électrons dans le champ des noyaux au repos. Là l'énergie des électrons E_e et leur fonction d'onde Ψ_e ne dépendent que paramétriquement des coordonnées des noyaux au repos $\mathbf{R}_{0k}$. Les coordonnées $\mathbf{R}_{0k}$ figurent déjà dans l'équation (7.10) non pas comme des variables, mais sous la forme de paramètres dont le choix influe sur la valeur de l'énergie du solide E_e et sur la fonction d'onde Ψ_e:

$$\Psi_e=\Psi_e\,(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2,\ \ldots,\ \mathbf{r}_n,\ \mathbf{R}_{01},\ \mathbf{R}_{02},\ \ldots,\ \mathbf{R}_{0N}). \tag{7.11}$$

Les simplifications notables ne suffisent pas pour résoudre l'équation de Schrödinger (7.10). On recourt donc aux approximations complémentaires. L'une d'elles se nomme *approximation de valence.* On admet que les électrons des couches internes de l'atome forment avec le noyau une carcasse atomique au repos, i.e. un ion, et l'équation (7.10) ne s'écrit que pour les électrons de valence qui se déplacent dans un certain champ résultant des ions fixes. Mais dans ce cas-là le problème doit être résolu également pour de nombreuses particules, ce qu'on ne réussit pas à réaliser.

7.3. Approximation à un électron

Dans le cadre de l'approximation adiabatique et de l'approximation de valence la fonction d'onde du système reste dépendante des coordonnées de tous les électrons de valence. Ces derniers interagissent entre eux, les variables de l'équation de Schrödinger (7.10) ne sont pas séparées. C'est pourquoi pour résoudre le problème il faut introduire des approximations plus poussées.

Le problème à électrons multiples peut être ramené à celui d'un électron. Dans les cas courants on utilise à cet effet la *méthode de Hartree et Fock*, dont l'idée consiste en principe à remplacer dans l'équation (7.10) l'énergie d'interaction potentielle des électrons $\frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\,|\,\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\,|}$ par l'énergie potentielle de la forme

$\sum_i \widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i)$ qui est l'énergie d'interaction du i-ième électron avec un certain champ efficace, où chaque électron se déplace indépendamment. Ce champ efficace caractérise l'action exercée sur l'i-ième électron par tous les autres électrons. Par le biais, il dépend aussi du mouvement du i-ième électron, l'action de ce dernier intervenant dans le mouvement de tous les autres électrons.

En supposant qu'un tel champ soit trouvé, récrivons l'équation (7.10) sous la forme

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \Delta_i - \sum_i \widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i) - \sum_i U_i(\mathbf{r}_i)\right]\Psi_e = E_e\Psi_e \qquad (7.12)$$

ou

$$\left\{\sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i) - U_i(\mathbf{r}_i)\right]\right\}\Psi_e = E_e\Psi_e. \qquad (7.13)$$

Ici $U_i(\mathbf{r}_i)$ est l'énergie potentielle de l'i-ième électron dans le champ de tous les noyaux: $-\frac{1}{2}\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\,|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_{0k}|}$. Sous le signe somme de (7.13) figure l'hamiltonien de l'i-ième électron

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i) + U_i(\mathbf{r}_i). \qquad (7.14)$$

De cette façon l'équation de Schrödinger peut s'écrire

$$\hat{H}\Psi_e = \left(\sum_i \hat{H}_i\right)\Psi_e = E_e\Psi_e. \qquad (7.15)$$

Puisque l'hamiltonien ne contient pas maintenant d'énergie d'interaction des électrons et représente la somme des hamiltoniens des électrons isolés, la solution de (7.15) est donnée par le produit des fonctions à un électron:

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\ldots = \Pi\psi_i(\mathbf{r}_i). \qquad (7.16)$$

Chaque fonction $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ satisfait à l'équation à un électron de Schrödinger:

$$\hat{H}_i\psi_i = E_i\psi_i, \qquad (7.17)$$

où l'interaction de l'i-ième électron avec les autres est décrite par le potentiel $\widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i)$.

Ainsi, l'introduction du champ efficace permet de ramener l'équation à électrons multiples au système d'équations à un électron. L'énergie du système devient alors:

$$E_e = \sum_i E_i. \qquad (7.18)$$

Bien que l'équation d'onde (7.16) soit une solution de l'équation de Schrödinger, elle ne respecte pas le principe de Pauli.

D'après ce principe il n'y a que deux électrons à spins d'orientation différente qui peuvent se trouver à l'état quantique caractérisé par la fonction d'onde ψ_i. La fonction d'onde totale du système satisfaisant à cette condition doit être antisymétrique, i.e. lorsque deux électrons changent de place (lorsqu'on observe la permutation de leurs coordonnées et de la projection du spin) elle doit changer de signe. La fonction $\prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$ ne satisfait pas à cette condition. La fonction d'onde antisymétrique s'écrit sous la forme de *déterminant de Slater*

$$\Psi_e(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1) & \psi_1(\mathbf{q}_2) & \ldots & \psi_1(\mathbf{q}_N) \\ \psi_2(\mathbf{q}_1) & \psi_2(\mathbf{q}_2) & \ldots & \psi_2(\mathbf{q}_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(\mathbf{q}_1) & \psi_N(\mathbf{q}_2) & \ldots & \psi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}, \tag{7.19}$$

où N est le nombre d'électrons, alors que q_i désigne la collection de trois coordonnées spatiales et de la projection du spin. Le facteur $1/\sqrt{N!}$ assure la normalisation de la fonction Ψ_e. Les propriétés antisymétriques de la fonction (7.19) découlent des propriétés du déterminant.

Revenons à la question du choix du champ efficace $\widetilde{U}_i(\mathbf{r})$. Ce champ doit être choisi de façon à décrire de la meilleure façon l'action moyennée exercée sur chaque électron par tous les autres. Pour calculer $\widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i)$ il faut connaître les fonctions d'onde $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ qu'on peut trouver seulement en connaissant $\widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i)$. Ainsi, le calcul doit être autocongruent. On dit donc souvent que le champ efficace $\widetilde{U}_i(\mathbf{r}_i)$ est *autocongruent*. Pour l'obtenir on recourt à des méthodes variationnelles. La solution du système d'équations intégrodifférentielles de Hartree-Fock qui en résulte est extrêmement compliquée.

Désignons par $V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle d'un électron dans un cristal :

$$V(\mathbf{r}) = \widetilde{U}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \tag{7.20}$$

et écrivons l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \tag{7.21}$$

Dans un cristal la disposition spatiale des atomes étant strictement périodique, le potentiel total $V(\mathbf{r})$ du cristal doit posséder une périodicité tridimensionnelle. La forme exacte de $V(\mathbf{r})$ est inconnue,

bien que pour certains diélectriques et métaux on puisse la calculer avec une précision suffisante. Il s'est avéré que pour obtenir des résultats fondamentaux de la théorie on peut heureusement ignorer la forme exacte du potentiel V (**r**). Il faut seulement s'assurer que V (**r**) soit une fonction périodique, dont la période coïncide avec celle du réseau cristallin.

7.4. Fonctions de Bloch

F. Bloch a démontré que les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger à un électron à potentiel périodique de la même période que celle du réseau, constituent des ondes planes modulées par une certaine fonction à périodicité de réseau, i.e.

$$\psi_{\mathbf{k}} (\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}} (\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \qquad (7.22)$$

Ici $U_{\mathbf{k}}$ (**r**) est une fonction à périodicité de réseau, qui dépend du vecteur d'onde k.

Ecrivons les conditions de périodicité de l'énergie potentielle d'un électron dans un cristal :

$$V (\mathbf{r}) = V (\mathbf{r} + \mathbf{n}), \qquad (7.23)$$

où

$$\mathbf{n} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \qquad (7.24)$$

où **a**, **b**, **c** sont les vecteurs des translations unités ; n_1, n_2, n_3, des nombres entiers arbitraires. Lorsqu'un cristal se déplace de **n**, il se confond avec lui-même. D'après la condition de la symétrie de translation la fonction d'onde d'un électron ψ (**r**) se distingue de la fonction d'onde ψ (**r** + **n**) par un certain facteur constant, i.e.

$$\psi (\mathbf{r} + \mathbf{n}) = C\psi (\mathbf{r}). \qquad (7.25)$$

Par condition de normalisation

$$| C |^2 = 1. \qquad (7.26)$$

La condition (7.26) peut être satisfaite si l'on pose

$$C = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}. \qquad (7.27)$$

En effet, $| C |^2 = | e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} |^2 = | \cos kn + i \sin kn |^2 = \cos^2 kn + \sin^2 kn = 1$. Dans l'expression (7.27), **k** représente le vecteur d'onde caractéristique de l'état quantique d'un électron dans un cristal. Naturellement, l'exposant de l'exponentielle doit être une grandeur adimensionnelle. Puisque **n** a la dimension de la longueur, **k** doit avoir une dimension opposée à la longueur, i.e. cm^{-1}. Le module du vecteur **k** s'appelle nombre d'onde. Son sens physique est le nombre de longueurs d'onde qui se rangent dans le segment 2π :

$$| \mathbf{k} | = k = 2\pi/\lambda. \qquad (7.28)$$

Compte tenu de (7.27) récrivons (7.25) sous la forme

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = e^{i\mathbf{kn}}\psi(\mathbf{r}) \tag{7.29}$$

ou

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kn}}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{kr}}. \tag{7.30}$$

Ici $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ désigne la fonction

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{n})}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{n}), \tag{7.31}$$

qui a la même périodicité que le réseau. En vertu de (7.29) et (7.31) on a

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{n}') = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{n}+\mathbf{n}')}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{n}+\mathbf{n}') = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{n}+\mathbf{n}')}e^{i\mathbf{kn}'}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{n}) =$$
$$= e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{n})}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Ainsi, en effet, dans un cristal la fonction d'onde d'un électron est une onde progressive $L^{i\mathbf{kr}}$ modulée par la fonction périodique $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ à période de réseau et dépendant du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. La fonction $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ déterminée par l'expression (7.22) s'appelle *fonction de Bloch.*

L'énergie d'un électron dépend aussi du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. La forme concrète de cette relation $E(\mathbf{k})$ peut s'obtenir en résolvant l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{7.32}$$

Le calcul de la relation $E(\mathbf{k})$ est l'un des plus importants problèmes de la physique du solide.

7.5. Propriétés du vecteur d'onde d'un électron dans un cristal. Zones de Brillouin

Dans le problème du mouvement d'un électron dans le champ périodique d'un cristal le vecteur d'onde k introduit par la discussion des fonctions de Bloch joue le même rôle que le vecteur d'onde du problème du mouvement d'un électron libre. L'état d'un électron de masse m animé d'un mouvement libre est caractérisé par l'énergie E et l'impulsion $\mathbf{p}$. Dans ces conditions

$$E = p^2/(2m). \tag{7.33}$$

A cet électron correspond l'onde de de Broglie de longueur

$$\lambda = h/p = h/(mv), \tag{7.34}$$

où v est la vitesse de l'électron. En tenant compte de $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, récrivons (7.34) sous la forme:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \tag{7.35}$$

où $\hbar = h/(2\pi)$. On voit que le vecteur d'onde est proportionnel à l'impulsion de l'électron.

L'énergie de l'électron libre est liée à **k** par la relation

$$E = \hbar k^2/(2m). \quad (7.36)$$

Si un électron ne subit aucune force, son énergie reste constante (E (**k**) = const). Cela signifie que **k** ne change pas et que l'impulsion **p** reste constante. Au fond, ce sont les lois de la conservation de l'énergie et de l'impulsion.

Un électron se déplaçant dans un cristal subit toujours l'action du champ périodique du réseau. L'énergie de cette interaction est une fonction périodique des coordonnées. Par conséquent, dans un cristal sous l'action de ce champ l'énergie et l'impulsion d'un électron varient dans le temps, i.e. ne se conservent pas.

Toutefois, en utilisant la notion de vecteur d'onde **k** introduit pour un électron dans un cristal, i.e. figurant dans la fonction de Bloch (7.22), on peut introduire une caractéristique analogue à l'impulsion, mais se conservant dans le temps:

$$\mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}. \quad (7.37)$$

Pour insister sur la ressemblance, tout en signalant la différence de la grandeur $\hbar\mathbf{k}$ qui figure dans (7.37) par rapport à l'impulsion réelle, cette grandeur s'appelle *quasi-impulsion* de l'électron.

Si une grandeur physique se conserve, son opérateur commute avec l'opérateur hamiltonien. De cette façon, à la quasi-impulsion **P** doit correspondre un certain opérateur $\hat{\mathbf{P}}$ qui commute avec l'hamiltonien du réseau cristallin:

$$\hat{\mathbf{P}}\hat{H} - \hat{H}\hat{\mathbf{P}} = 0. \quad (7.38)$$

On peut donc affirmer que pour le mouvement d'un électron dans le champ périodique d'un réseau les fonctions propres des opérateurs $\hat{\mathbf{P}}$ et $\hat{\mathbf{H}}$ doivent être identiques et entre leurs valeurs propres doit exister une liaison fonctionnelle définie:

$$E = E\,(\mathbf{P}). \quad (7.39)$$

Cela signifie que l'énergie d'un électron doit être fonction d'une quasi-impulsion.

Il est clair que l'opérateur $\hat{\mathbf{P}}$ ne peut pas avoir la forme de l'opérateur d'impulsion ordinaire $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, puisqu'il ne commute pas avec l'hamiltonien du réseau $\hat{H} = -[\hbar/(2m)]\,\Delta - V\,(r)$:

$$\frac{d\hat{\mathbf{p}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{\mathbf{p}}\hat{H} - \hat{H}\hat{\mathbf{p}}] = \frac{1}{i\hbar}\Big[i\hbar\,\nabla\Big(\frac{\hbar}{2m}\,\nabla^2 - V\Big) + \Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\nabla^2 + V\Big)\,i\hbar\,\nabla\Big] = -(\nabla V). \quad (7.40)$$

D'autre part il est clair qu'entre l'opérateur d'une quasi-impulsion $\hat{\mathbf{P}}$ et l'opérateur d'une impulsion $\hat{\mathbf{p}}$ doit exister une liaison. Supposons que l'énergie potentielle du réseau devient constante, i.e. $\nabla V \to 0$. Dans ce cas la quasi-impulsion se transforme identiquement en impulsion.

Mettons l'opérateur d'une quasi-impulsion sous la forme

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla + i\hbar\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \tag{7.41}$$

où $\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ est un certain opérateur assurant la commutation de $\hat{H}$ et $\hat{\mathbf{P}}$. Il est évident que $\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \to 0$ avec $\nabla V \to 0$.

Pour calculer l'opérateur $\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ écrivons l'équation

$$\hat{\mathbf{P}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = P\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{7.42}$$

dans laquelle portons $\hat{\mathbf{P}}$ sous la forme (7.41), et la fonction d'onde sous la forme de fonction de Bloch

$$\hat{\mathbf{P}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar i\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(-i\hbar\nabla U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})) + \\ + i\hbar\hat{\mathbf{g}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}^{(\mathbf{r})} + i\hbar[\hat{\mathbf{g}} - \nabla \ln U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ = P\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{7.43}$$

On peut en tirer

$$\hat{\mathbf{P}} = \hbar\mathbf{k}; \quad \hat{\mathbf{g}} \equiv \nabla \ln U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{7.44}$$

Si $\nabla V(\mathbf{r}) \to 0$, alors $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de la fonction de Bloch (7.22) tend vers une certaine constante. De plus, $\hat{\mathbf{g}} \to 0$ et la quasi-impulsion se transforme identiquement en une impulsion ordinaire.

Portons maintenant notre attention sur le vecteur d'onde d'un électron dans un cristal qui, à la différence d'un vecteur d'onde d'un électron libre, est ambigu. Pour le montrer considérons la condition de translation (7.29) imposée à la fonction d'onde d'un électron qui se déplace dans le champ périodique du réseau:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}).$$

Cette condition ne sera pas compromise si le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est remplacé par le vecteur $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}$, où $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ est le vecteur du réseau réciproque. En effet,

$$e^{i(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{H})\mathbf{n}} = e^{i(\mathbf{k}\mathbf{n})}e^{i2\pi(\mathbf{H}\mathbf{n})} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \tag{7.45}$$

en vertu du fait que $(\mathbf{H}\mathbf{n}) = m$ et $\exp(i2\pi m) = 1$. De la sorte, nous aboutissons à la conclusion que les états caractérisés par le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et le vecteur d'onde $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}$ sont physiquement équivalents. Par conséquent, l'énergie des électrons se trouvant en ces deux états est la même. Autrement dit, la fonction d'onde, tout

comme l'énergie d'un électron dans un cristal sont des fonctions périodiques du vecteur d'onde **k** à période $2\pi\mathbf{H}$ ou de la quasi-impulsion **P** de période $2\pi\hbar\mathbf{H}$:

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}), \tag{7.46}$$

$$E(\mathbf{P}) = E(\mathbf{P} + 2\pi\hbar\mathbf{H}). \tag{7.47}$$

Si dans l'espace **k** (ou l'espace **P**) on construit un réseau réciproque étendu de 2π fois, i.e. un réseau de vecteurs $2\pi\mathbf{a}^*$, $2\pi\mathbf{b}^*$, $2\pi\mathbf{c}^*$ (ou $2\pi\hbar\mathbf{a}^*$, $2\pi\hbar\mathbf{b}^*$, $2\pi\hbar\mathbf{c}^*$), alors tout l'espace **k** (ou tout l'espace **P**) peut être divisé en domaines qui possèdent des états physiquement équivalents. Ces domaines s'appellent *zones de Brillouin*. Le polyèdre de volume minimal construit autour de l'origine de coordonnées dans l'espace **k** (ou **P**) contenant tous les états possibles, s'appelle *première* ou *principale zone de Brillouin*. Les vecteurs du réseau réciproque permettent de ramener tout point de l'espace **k** (ou **P**) à la première zone de Brillouin.

La première zone de Brillouin est une maille élémentaire de Wigner-Seitz du réseau réciproque étendu de 2π fois. Pour déterminer la forme de la première zone de Brillouin il faut construire le réseau réciproque à paramètres de la maille $2\pi\mathbf{a}^*$, $2\pi\mathbf{b}^*$, $2\pi\mathbf{c}^*$ et y construire la maille de Wigner-Seitz en appliquant les règles décrites au Ch. 1.

Examinons à titre d'exemple un réseau cubique simple à paramètre de maille égal à a. Au Ch. 1 nous avons montré que son réseau réciproque est également un réseau cubique simple; de plus, $a^* = 1/a$. La maille de Wigner-Seitz dans l'espace **k**, i.e. la première zone de Brillouin, représente dans ce cas un cube de volume $8\pi^3/a^3$. En effet, un cube construit sur trois vecteurs réciproquement perpendiculaires de longueur $2\pi/a$ contient tous les points non équivalents, puisqu'ils ne peuvent pas être obtenus l'un de l'autre à l'aide d'un vecteur **H** quelconque. Tous les points hors de ce cube peuvent s'obtenir à partir des points situés à l'intérieur. Pour construire la première zone de Brillouin il faut déplacer tous les points du vecteur $(-\pi/a, -\pi/a, -\pi/a)$. Alors le centre du cube se confond avec l'origine $\mathbf{k} = 0$. De cette façon toutes les composantes non équivalentes du vecteur **k** reposent dans les intervalles :

$$-\frac{\pi}{a} \leqslant k_x \leqslant \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leqslant k_y \leqslant \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leqslant k_z \leqslant \frac{\pi}{a}. \tag{7.48}$$

Pour les réseaux cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées, les premières zones de Brillouin sont représentées sur la figure 7.2. L'équivalence des états physiques appartenant aux diverses zones de Brillouin rend possible l'examen de la trajectoire de l'électron dans son mouvement dans l'espace **k** seulement dans les limites de la première zone de Brillouin.

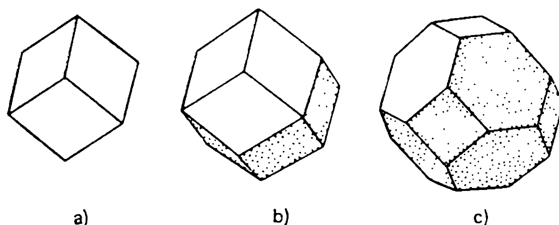


Fig. 7.2. Première zone de Brillouin des réseaux simple cubique (*a*), centré (*b*) et à faces centrées (*c*)

Tout cristal réel est limité. Cette limitation conduit à ce que le vecteur d'onde d'un électron ne peut prendre qu'une série de valeurs discrètes. Pour calculer le nombre de valeurs admissibles de **k** dans la zone de Brillouin, il faut tenir compte des conditions aux limites. D'une façon analogue au Ch. 5, pour calculer le nombre de vibrations propres d'une chaîne unidimensionnelle des atomes, utilisons les conditions aux limites cycliques de Born-von Karman.

Supposons que le cristal a la forme d'un parallélépipède de dimensions suivant les axes x, y, z respectivement L_x, L_y, L_z. Soit un réseau cubique simple de paramètre a. Il vient

$$L_x = N_x a;\ L_y = N_y a;\ L_z = N_z a, \tag{7.49}$$

où N_x, N_y, N_z sont les nombres d'atomes situés respectivement sur les arêtes L_x, L_y, L_z. Imposons que la fonction d'onde satisfasse aux conditions de Born-von Karman:

$$\psi(x,\ y,\ z) = \psi(x + L_x,\ y + L_y,\ z + L_z). \tag{7.50}$$

Du fait que la fonction d'onde d'un électron dans un cristal est de la forme de la fonction de Bloch, la condition (7.50) peut se récrire sous la forme:

$$\psi_{\mathbf{k}}(x + L_x,\ y + L_y,\ z + L_z) =$$
$$= e^{i[k_x(x+L_x)+k_y(y+L_y)+k_z(z+L_z)]} U_{\mathbf{k}}(x + L_x,\ y + L_y,\ z + L_z) =$$
$$= U_{\mathbf{k}}(x,\ y,\ z)\, e^{i[kL_x+kL_y+kL_z]}\, e^{i\mathbf{kr}} = \psi_{\mathbf{k}}(x,\ y,\ z). \tag{7.51}$$

On tient compte de la condition $U_{\mathbf{k}}(x + L_x,\ y + L_y,\ z + L_z) = U_{\mathbf{k}}(x,\ y,\ z)$ observée par suite de la périodicité de la fonction $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Il est évident que L_x, L_y, L_z contiennent un nombre entier de périodes de réseau. De cette façon, pour l'observation de la condition (7.51) il faut admettre que

$$\exp[i(k_x L_x + k_y L_y + k_z L_z)] \equiv 1 \tag{7.52}$$

ou

$$\exp(ik_x L_x) = \exp(ik_y L_y) = \exp(ik_z L_z) = 1. \tag{7.53}$$

La dernière égalité est observée si

$$k_xL_x = 2\pi n_1;\quad k_yL_y = 2\pi n_2;\quad k_zL_z = 2\pi n_3, \tag{7.54}$$

où n_1, n_2, n_3 sont des nombres entiers quelconques ($0, \pm 1, \pm 2, \ldots$). On en tire les valeurs permises des composantes du vecteur d'onde:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_1;\quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_2;\quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_3. \tag{7.55}$$

Ainsi, en effet, la variation du vecteur d'onde d'un électron n'est pas continue, mais discrète.

En vertu de la liaison entre **k** et l'énergie ($E = E(\mathbf{k})$), cette dernière est quantifiée elle aussi. Récrivons (7.55) compte tenu de (7.49):

$$k_x = \frac{2\pi}{a}\frac{n_1}{N_x};\quad k_y = \frac{2\pi}{a}\frac{n_2}{N_y};\quad k_z = \frac{2\pi}{a}\frac{n_3}{N_z}, \tag{7.56}$$

ou

$$k_i = \frac{2\pi}{a}\frac{n_i}{N_i} = 2\pi a^* \frac{n_i}{N_i}. \tag{7.57}$$

Retenant que les états à vecteur d'onde **k** et $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}$ sont équivalents, nous pouvons examiner non pas une série infinie des valeurs de n_i, mais la limiter par la condition

$$k_i = 2\pi a^*;\quad n_i = N_i. \tag{7.58}$$

La valeur inférieure $n_i = 0$.

De cette façon les nombres de valeurs permises des composantes du vecteur **k** comprises dans les intervalles

$$-\frac{\pi}{a} \leqslant k_x \leqslant \frac{\pi}{a};\quad -\frac{\pi}{a} \leqslant k_y \leqslant \frac{\pi}{a};\quad -\frac{\pi}{a} \leqslant k_z \leqslant \frac{\pi}{a}$$

sont N_x, N_y et N_z pour k_x, k_y et k_z respectivement. En tout la zone de Brillouin compte

$$N = N_xN_yN_z = L_xL_yL_z/a^3 \tag{7.59}$$

états permis. (7.59) montre que dans un cristal, N est égal au nombre de mailles élémentaires. Pour un cristal de dimensions assez grandes dans plusieurs cas cette allure discrète du vecteur d'onde **k** n'est pas essentielle, aussi **k** est-il souvent considéré comme quasi continu. En effet, si $a = 4\cdot 10^{-8}$ cm, i.e. $a^3 = 64\cdot 10^{-24}$ cm^3, on a pour un cristal de volume de 1 cm^3:

$$N = \frac{V}{a^3} = \frac{1}{64\cdot 10^{-24}} \approx 10^{22}.$$

Ainsi, pour réaliser une description complète de l'ensemble tout entier des états d'un électron dans un cristal, il suffit de considérer *seulement le domaine des valeurs de* **k** *limité par la première zone de Brillouin*. Pour autant, il est parfois utile d'admettre que le vec-

teur d'onde peut varier suivant tout l'espace **k**. Etant donné que pour toutes deux valeurs quelconques de **k** qui se distinguent du vecteur $2\pi\mathbf{H}$ toutes les fonctions d'onde et tous les niveaux d'énergie sont les mêmes, on peut attribuer aux niveaux énergétiques les indices n de façon que pour n donné les fonctions propres et les valeurs propres de l'équation de Schrödinger soient dans le réseau réciproque des fonctions périodiques du vecteur **k**

$$\begin{gathered}\psi_{n,\mathbf{k}+2\pi\mathbf{H}}(\mathbf{r})=\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\\ E_{n,\mathbf{k}+2\pi\mathbf{H}}=E_{n,\mathbf{k}}.\end{gathered}\tag{7.60}$$

L'ensemble de tous les niveaux énergétiques d'un électron décrits par les fonctions $E_{n,\mathbf{k}}$ (ou $E_n(\mathbf{k})$), la valeur de n étant fixée, s'appelle *bande énergétique*. Chaque fonction $E_n(\mathbf{k})$ étant périodique et quasi continue, elle possède des limites supérieure et inférieure. Tous les niveaux d'énergie de la bande donnée sont comprises dans l'intervalle entre ces deux limites. Pour une largeur de la bande de 1 eV, la distance moyenne entre les niveaux énergétiques est de $\sim 10^{-22}$ eV, i.e. beaucoup plus petite que k_BT. C'est précisément ce fait qui permet assez souvent dans les limites de la bande de ne pas tenir compte de l'allure discrète de $E_n(\mathbf{k})$.

Puisque à chaque valeur permise de **k** correspond un niveau permis d'énergie et en vertu du principe de Pauli à chaque niveau peuvent se trouver deux électrons de spins opposés, le nombre d'électrons dans la bande permise ne peut dépasser $2N$.

7.6. Spectre énergétique des électrons dans un cristal. Modèle de Kronig-Penney

Pour trouver dans un cristal le spectre énergétique des électrons il faut résoudre l'équation de Schrödinger à un électron (7.21) à potentiel périodique du réseau $V(\mathbf{r})$. Les fonctions propres $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et les valeurs propres $E_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de cette équation dépendent dans une mesure notable de la forme du potentiel périodique. En même temps, comme nous l'avons noté dans ce qui précède, il est pratiquement impossible de déterminer la forme exacte de $V(\mathbf{r})$. Dans ces conditions, pour trouver la solution de l'équation de Schrödinger il faut appliquer diverses méthodes approchées, en avançant des hypothèses définies sur la forme de la fonction $V(\mathbf{r})$. D'après la détermination du potentiel de $V(\mathbf{r})$, qui est à la base de toutes les méthodes de calcul du spectre énergétique, celles-ci forment trois groupes:

1) calculs autocongruents qui utilisent comme paramètres seulement les constantes atomiques. *L'une de ces méthodes est celle des ondes planes orthogonalisées*;

2) méthodes empiriques fondées sur le calcul des données expérimentales qui accordent le mieux la théorie et l'expérience. On

y rapporte les divers *schémas interpolateurs* et la *méthode du pseudo-potentiel*;

3) méthodes qui s'inspirent du choix de potentiel d'une certaine forme spéciale. On y rapporte les *méthodes des fonctions de Green* et *des ondes planes adjointes*, ainsi que la *méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques*. Notons que les méthodes mentionnées ne rendent pas encore possible la réalisation de tout le calcul analytique. Pour obtenir les relations de $E_{\mathbf{k}}$ on doit recourir à des ordinateurs rapides.

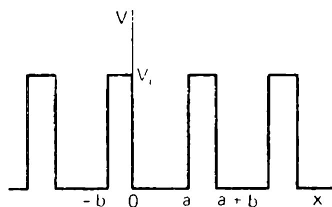


Fig. 7.3. Relation entre l'énergie potentielle de l'électron et la distance interatomique dans le modèle de Kronig-Penney

Certaines particularités caractéristiques peuvent être établies en considérant le modèle unidimensionnel simple du potentiel périodique proposé par R. Kronig et V. Penney. La relation entre l'énergie potentielle V de l'électron et la distance x d'un réseau unidimensionnel de ce modèle est visualisée sur la figure 7.3. Ici les puits de potentiel rectangulaires de largeur a alternent avec les barrières rectangulaires de largeur b. La période d'un tel réseau $c = a + b$. De la sorte, l'énergie potentielle est la fonction

$$V(x) = 0,\ nc < x < nc + a;\ V(x) = V_0,$$
$$nc + a < x < (n + 1)\,c. \tag{7.61}$$

Ici n est un nombre quelconque $(0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$.

Ecrivons l'équation de Schrödinger à un électron pour le cas unidimensionnel

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\,\psi = E\psi. \tag{7.62}$$

Cherchons la solution de cette équation sous la forme de la fonction de Bloch:

$$\psi(x) = U(x)\,e^{ikx}, \tag{7.63}$$

où $U(x)$ est la fonction à périodicité de réseau, i.e.

$$U(x) = U(x + c) = U(x + 2c) = \ldots$$

Calculons l'équation à laquelle doit satisfaire la fonction $U(x)$. En portant (7.63) dans (7.62) on obtient pour le domaine $0 \leqslant x \leqslant a$, ainsi que pour un puits quelconque

$$\frac{d^2U}{dx^2} + 2ik\frac{dU}{dx} + (\alpha^2 - k^2)\,U = 0 \tag{7.64}$$

et pour le domaine $a \leqslant x \leqslant a + b$, ou pour une autre barrière de potentiel quelconque,

$$\frac{d^2U}{dx^2} + 2ik\frac{dU}{dx} - (\beta^2 + k^2)\,U = 0. \tag{7.65}$$

Les notations adoptées ici sont

$$\alpha = (1/\hbar)\sqrt{2mE}, \tag{7.66}$$

$$\beta = (1/\hbar)\sqrt{2m\,(V_0 - E)}. \tag{7.67}$$

Les solutions des équations (7.64) et (7.65) sont de la forme:

$$U_1 = Ae^{i(\alpha - k)x} + Be^{-i(\alpha + k)x},\quad 0 \leqslant x \leqslant a\,; \tag{7.68}$$

$$U_2 = Ce^{(\beta - ik)x} + De^{-(\beta + ik)x},\quad a \leqslant x \leqslant a + b. \tag{7.69}$$

Les dernières expressions contiennent quatre inconnues A, B, C et D. On peut les éliminer en utilisant les conditions de continuité de la fonction $\psi(x)$ et de sa dérivée première $d\psi/dx$ (ou U et dU/dx). La prescription de continuité signifie que

$$\left.\begin{array}{l} U_1 = U_2 \\ \dfrac{dU_1}{dx} = \dfrac{dU_2}{dx} \end{array}\right. \quad \text{pour } x = \begin{cases} n\,(a+b), \\ a + n\,(a+b). \end{cases} \tag{7.70}$$

En écrivant (7.70) compte tenu de (7.68) et (7.69), on obtient un système de quatre équations homogènes linéaires à quatre inconnues A, B, C et D. La condition de l'existence d'une solution non triviale est l'annulation du déterminant composé des coefficients affectés aux inconnues. Ceci conduit à l'équation

$$\cos k\,(a+b) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\,\mathrm{sh}\,(\beta b)\sin(\alpha a) - \mathrm{ch}\,(\beta b)\cos(\alpha a) = 0, \tag{7.71}$$

qui associe les grandeurs α et β contenant les valeurs propres de l'énergie de l'électron E, au vecteur d'onde $\mathbf{k}$. De cette façon, l'égalité (7.71) peut être envisagée comme la relation entre E et $\mathbf{k}$.

La résolution de l'équation (7.71) est très compliquée. Aussi introduit-on des hypothèses simplificatrices supplémentaires. En suivant Kronig et Penney examinons des barrières hautes et étroites. Soit $b \to 0$ et $V_0 \to \infty$, mais de façon que le produit de la largeur de la barrière par sa hauteur bV_0 reste finie. Cela signifie que $\beta^2 b$ est fini, mais $\beta b \to 0$. Pour $b \to 0$, $\mathrm{ch}\,\beta b \to 1$, $\mathrm{sh}\,\beta b \to \beta b$. Ainsi, au lieu de (7.71) écrivons

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\,\beta b \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka \tag{7.72}$$

ou

$$\frac{\beta^2 ab}{2}\,\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka. \tag{7.73}$$

Introduisons la notation

$$\lim_{\substack{b\to 0\\ \beta\to\infty}} (\beta^2 ab/2) = P. \tag{7.74}$$

Notons que P de (7.74) n'est pas une quasi-impulsion. Le paramètre P est la mesure de l'aire efficace de chaque barrière. Il caractérise le degré de transparence de la barrière pour un électron, ou autrement dit, le degré de liaison d'un électron dans le puits de potentiel. En y tenant compte

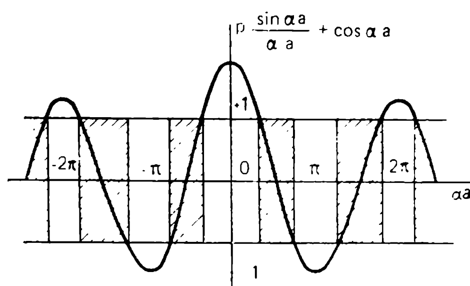


Fig. 7.4. Variation du premier membre de l'équation (7.75) en fonction de αa. Les intervalles des valeurs admissibles de αa sont hachurés

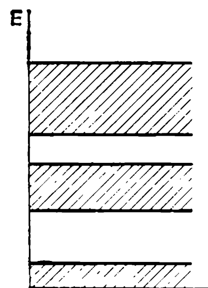


Fig. 7.5. Spectre énergétique d'un électron dans un cristal. Les bandes permises sont hachurées, les bandes interdites ne le sont pas

$$P\,\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka. \tag{7.75}$$

Avant de chercher la solution de l'équation (7.75) attirons l'attention sur la circonstance suivante. Puisque $\cos ka$ est une fonction paire, le remplacement de k par $-k$ ne change pas cette équation. Cela signifie que l'énergie de l'électron est également une fonction paire de k, i.e.

$$E(-k) = E(k). \tag{7.76}$$

La figure 7.4 visualise la dépendance entre le premier membre de l'équation (7.75) et le paramètre αa. $\cos ka$ qui figure dans le deuxième membre de l'équation (7.75) ne pouvant prendre que des valeurs dans l'intervalle de $+1$ à -1, les valeurs admissibles de αa sont telles, que le premier membre de l'équation ne dépasse pas les limites indiquées. Sur la figure 7.4 les intervalles des valeurs permises de αa sont hachurés. Leur largeur dépend du paramètre P. Plus P est petit, plus ils sont larges. D'autre part, leur largeur dépend également de αa. Quelle que soit la valeur fixée de P, ces intervalles s'élargissent avec l'augmentation de αa. En vertu de

la relation (7.66) entre α et l'énergie de l'électron E, ce qui vient d'être dit se rapporte également à l'énergie. De cette façon l'énergie d'un électron dans un cristal ne peut pas prendre des valeurs quelconques. Il existe des bandes des énergies *permises* et des énergies *interdites*. L'alternance de ces bandes est illustrée par la figure 7.5.

Considérons comment change le spectre énergétique dans les deux cas limites $P \to 0$ et $P \to \infty$. Le cas $P \to 0$ correspond à la condition $V_0 \to 0$, i.e. à un électron presque libre (approximation d'une liaison faible). (7.75) amène $\alpha a = ka$, i.e. $\alpha = k$ et en vertu de (7.66)

$$E = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} = \frac{\hbar^2k^2}{2m}.$$

Comme il fallait s'attendre la dernière relation coïncide avec la relation $E(k)$ de l'électron libre (7.36). Etant donné que dans ce cas on n'impose aucune restriction à k, la courbe de $E(k)$ représente une parabole continue.

Dans l'autre cas limite $P \to \infty$ du fait que $V_0 \to \infty$. Cela signifie que l'électron est localisé dans un puits infiniment profond, i.e. fortement lié (*approximation d'une liaison forte*). Pour $P = \infty$ on tire de l'équation (7.75)

$$\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} = 0, \quad \text{i.e.} \quad \alpha a = \pi M, \tag{7.77}$$

où $M = \pm 1, \pm 2, \ldots$, et de (7.76),

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} M^2. \tag{7.78}$$

De cette façon, avec $P \to \infty$ le système de bandes énergétiques se trouve dégénéré en niveaux discrets.

Essayons maintenant de trouver la forme explicite de la loi de dispersion de $E(k)$ d'un électron qui se déplace dans le champ périodique du réseau. A cet effet il faut résoudre l'équation (7.75) par rapport à E. Ce calcul ne peut être qu'approché. Supposons que $P \gg 1$. Ceci correspond à l'approximation d'une liaison forte. D'après (7.77), pour de grands P on peut écrire:

$$\alpha a = \pi M + \Delta(\alpha a), \tag{7.79}$$

où $\Delta(\alpha a) \ll \alpha a$.

En développant en série le premier membre de l'équation (7.75) et en se bornant aux termes linéaires par rapport à $\Delta(\alpha a)$, on obtient

$$(-1)^M\left[1 + \Delta(\alpha a)\frac{P}{\pi M}\right] = \cos ka$$

ou

$$\Delta(\alpha a) = \frac{\pi M}{P}[(-1)^M \cos ka - 1]. \tag{7.80}$$

Portons (7.80) dans (7.79) pour trouver

$$\alpha a = \pi M \left[1 - \frac{1}{P} + (-1)^M \frac{\cos ka}{P} \right]. \tag{7.81}$$

Compte tenu de la liaison entre α et l'énergie E de l'électron (7.66) et en se bornant, en portant au carré (7.81), aux termes linéaires par rapport à $1/P$, on obtient l'expression qui associe E et k:

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2M^2}{2ma^2} \left[1 - \frac{2}{P} + (-1)^M \frac{2\cos ka}{P} \right] \tag{7.82}$$

ou

$$E = E_{0M} - C_M + (-1)^M A_m \cos ka. \tag{7.83}$$

Ici on a adopté la notation

$$E_{0M} = \frac{\hbar^2\pi^2M^2}{2ma^2}; \quad C_M = \frac{\hbar^2\pi^2M^2}{ma^2P};$$

A_m est le coefficient affecté à $(-1)^M \cos ka$, dans le cas général différent de C_m.

Le premier terme de (7.83) représente l'énergie du M-ième niveau énergétique de l'électron dans un puits de potentiel isolé infiniment profond déterminé par la formule (7.78). Le deuxième et le troisième termes sont associés à l'action du champ périodique du réseau.

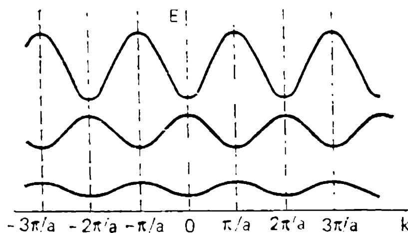


Fig. 7.6. Relation $E(k)$ d'un électron dans un réseau monodimensionnel. La figure représente trois premières bandes énergétiques

On voit que dans le champ périodique du réseau les niveaux énergétiques baissent de la valeur C_M (le signe devant C_M est « — » !). Ceci témoigne du fait que la réunion des atomes en chaîne est énergétiquement avantageuse. Le troisième terme de (7.83) détermine l'allure de bande du spectre énergétique, puisque $\cos ka$ restreint les limites de sa variation. La figure 7.6 représente la relation $E(k)$ d'un électron dans un réseau unidimensionnel. Elle montre d'une façon suggestive que pour tous les k qui se distinguent de $(2\pi/a)\,n$, l'énergie est la même. L'intervalle des valeurs de k de $-\pi/a$ à π/a constitue la première zone du Brillouin, les deux segments de $-2\pi/a$ à $-\pi/a$ et de π/a à $2\pi/a$, la deuxième zone de Brillouin, etc.

Toutes les valeurs possibles de l'énergie dans chaque bande énergétique peuvent s'obtenir en faisant varier k dans les limites de la première zone de Brillouin. C'est pourquoi la relation $E(k)$ est construite pour la seule première zone de Brillouin. Toutes les valeurs restantes de E peuvent être ramenées à cette zone. Ce mode

de représentation de E (k) (fig. 7.7) a reçu le nom de *schéma des bandes réduites*. A la différence de cette méthode, la relation représentée sur la figure 7.6 s'appelle *schéma des bandes périodique*.

Outre ces deux modes de représentation des zones énergétiques on utilise encore une méthode qui a reçu le nom de *schéma des bandes élargi* (fig. 7.8). Ici les différentes bandes énergétiques reposent dans l'espace k de différentes zones de Brillouin. La figure 7.8 re-

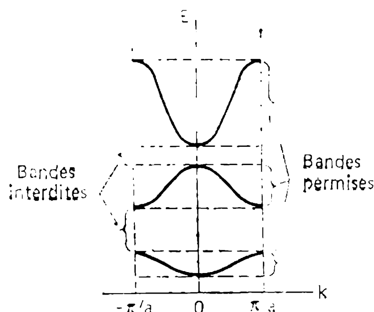


Fig. 7.7. Relation E (k) dans la représentation des bandes réduites

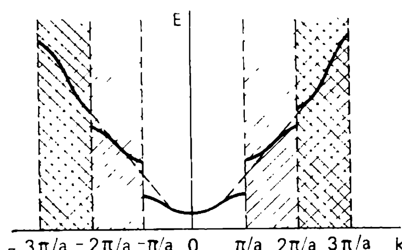


Fig. 7.8. Figure des bandes énergétiques d'une chaîne des atomes linéaire dans un schéma des bandes élargi

présente également la relation parabolique de E (k) d'un électron libre. Les origines du compte des énergies des deux relations sont confondues.

La figure 7.6 montre bien que dans chaque bande énergétique impaire, i.e. dans chaque bande déterminée par les nombres $M = 1, 3, 5, \ldots$, il y a un minimum d'énergie au centre de la zone de Brillouin et deux maxima équivalents aux bords de cette zone. Dans les bandes énergétiques paires, c'est l'inverse, au centre de chaque zone de Brillouin il y a un maximum d'énergie, et aux limites, des minima.

Nous voyons donc que les discontinuités du spectre énergétique d'un électron apparaissent lorsque le vecteur d'onde k atteint les valeurs $n\pi/a$, i.e. aux limites des zones de Brillouin. Quelle est la nature physique de ces discontinuités? Exprimons le vecteur d'onde par des longueurs d'onde d'un électron λ et dérivons la condition sous laquelle la fonction E (k) subit la discontinuité:

$$k = 2\pi/\lambda = n\pi/a \text{ ou } n\lambda = 2a. \qquad (7.84)$$

La dernière expression représente la condition de Wulf-Bragg (1.22) de l'onde électronique qui frappe le réseau perpendiculairement aux plans atomiques. Lorsque cette condition est respectée, la fonction de Bloch représente déjà une onde non pas progressive, mais stationnaire, puisque l'électron avec un tel vecteur d'onde

dans son mouvement (dans l'espace réel) subit la réflexion de Bragg. Les ondes incidente et réfléchie peuvent se composer de deux façons en formant une combinaison symétrique et antisymétrique:

$$\psi_1(x) = U(x)\,[e^{i(\pi/a)x} + e^{-i(\pi/a)x}] = 2U(x)\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right), \quad (7.85)$$

$$\psi_2(x) = U(x)\,[e^{i(\pi/a)x} - e^{-i(\pi/a)x}] = 2iU(x)\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right). \quad (7.86)$$

Les expressions (7.85) et (7.86) sont écrites pour des valeurs des vecteurs d'onde $k = \pm\pi/a$. La fonction d'onde ψ_1 ne change pas si l'on remplace x par $-x$, alors que ψ_2 change de signe. La fonction ψ_2 est imaginaire, pourtant dans ce cas la densité de la charge électrique liée à la fonction d'onde ψ par la relation $-e\,|\,\psi\,|^2$, tout comme pour ψ_1 représente une valeur négative réelle.

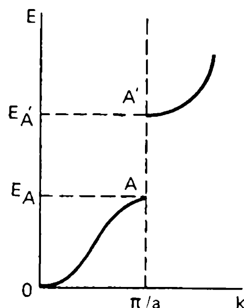


Fig. 7.9. Discontinuité de l'énergie d'un électron pour $k = \pi/a$

Aux fonctions d'onde ψ_1 et ψ_2 correspondent des énergies différentes. A la solution ψ_1 correspond une énergie plus faible associée à la limite supérieure de la première bande (point A de la figure 7.9), alors qu'à la solution ψ_2, l'énergie associée à la limite inférieure de la deuxième bande (point A'). Avec $k < \pi/a$ l'électron possède des énergies plus petites que E_A et avec $k > \pi/a$, des énergies plus grandes que $E_{A'}$. Dans l'intervalle de E_A à $E_{A'}$ l'électron ne possède aucune valeur propre de l'énergie, i.e. ce domaine constitue une bande interdite.

Rappelons qu'en examinant les vibrations d'une chaîne des atomes (Ch. 5) nous avons abouti également à la conclusion que lorsque le vecteur d'onde atteint les limites de la zone de Brillouin, i.e. avec $k = \pm\pi/a$, on observe la réflexion des ondes élastiques et la formation des ondes stationnaires. Ces dernières résultent de la combinaison de deux ondes progressives se propageant dans des directions opposées.

En conclusion notons certaines particularités du spectre énergétique des électrons dans le cas tridimensionnel. La structure de bandes peut être ici plus compliquée que dans le modèle unidimensionnel examiné dans ce qui précède. Dans la zone de Brillouin la relation $E(\mathbf{k})$ d'un cristal tridimensionnel peut varier dans des directions différentes. Ceci est dû au fait que le potentiel tridimensionnel $V(\mathbf{r})$ qui dépend de la structure du cristal n'est pas le même dans différentes directions. Il peut en découler le recouvrement des bandes permises. Ainsi, une bande interdite dans une direction peut coïn-

cider avec une bande permise dans une autre direction. Dans le cas unidimensionnel il est impossible d'obtenir des bandes permises qui se recouvrent.

7.7. Remplissage des bandes par des électrons. Métaux, diélectriques, semi-conducteurs

Dans ce qui précède nous avons montré que chaque bande permise comporte un nombre fini (N) de niveaux énergétiques. En vertu du principe de Pauli chaque niveau ne peut être occupé que par deux électrons à spins d'orientations opposées. Le nombre d'électrons contenus dans un cristal étant limité, il n'y a que quelques bandes énergétiques les plus basses qui seront remplies. Toutes les autres bandes seront vides.

Examinons les différentes variantes de remplissage des bandes par des électrons.

1. Supposons que la dernière bande contenant des électrons est partiellement remplie. Etant remplie par des électrons de valence, elle porte le nom de *bande de valence*. Sous l'action du champ électrique externe les électrons qui occupent les niveaux proches de la limite de remplissage, commencent à s'accélérer et passer vers les niveaux libres plus élevés de la même bande. Le cristal sera parcouru par un courant. Ainsi, les cristaux à bande de valence partiellement remplie conduisent bien le courant électrique, i.e. ce sont des métaux.

Considérons à titre d'exemple le sodium. Chacun de ses atomes compte 11 électrons répartis d'après les états de la façon suivante: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 3s^1$. Lorsque les atomes s'associent en un cristal, leurs niveaux énergétiques se transforment en bandes. Les électrons des couches internes de l'atome remplissent complètement les bandes constituées des niveaux $1s$, $2s$ et $2p$, puisque pour $2N$, $2N$ et $6N$ états ces couches comptent respectivement $2N$, $2N$ et $6N$ électrons. La bande de valence se compose de $3s$ états. Elle compte en tout $2N$ états auxquels il revient N électrons (un électron de valence par atome). De cette façon, dans le sodium cristallin la bande de valence n'est remplie qu'à moitié. Naturellement, tout ce qui vient d'être dit se rapporte à la température de 0 K. D'une façon analogue sont remplies les bandes des autres éléments alcalins.

2. Supposons que la bande de valence est entièrement remplie par les électrons, mais elle est recouverte par la bande permise successive non occupée par des électrons. Si à un tel cristal on applique un champ électrique externe, les électrons commencent à passer vers les niveaux de la bande libre et un courant apparaît. Un tel cristal est également un métal. L'exemple typique de métal à structure de bandes indiquée est le magnésium. La couche de valence de chaque atome de Mg ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$) compte deux électrons. Dans le magnésium cristallin les électrons de valence remplissent complètement

la bande 3s. Pourtant, cette bande est recouverte par la bande permise successive formée des niveaux $3p$.

3. Considérons maintenant le cas lorsque la bande de valence est complètement remplie par les électrons et séparée de la bande libre suivante par une large bande interdite (supérieure à 2 ou 3 eV) (discontinuité énergétique). Dans un cristal de cette structure de bandes le champ externe ne peut pas produire un courant électrique, du fait que les électrons de la bande remplie ne peuvent pas changer leur énergie. Par conséquent le corps est un diélectrique. Le cristal ionique de NaCl présente un diélectrique typique. Les ions de

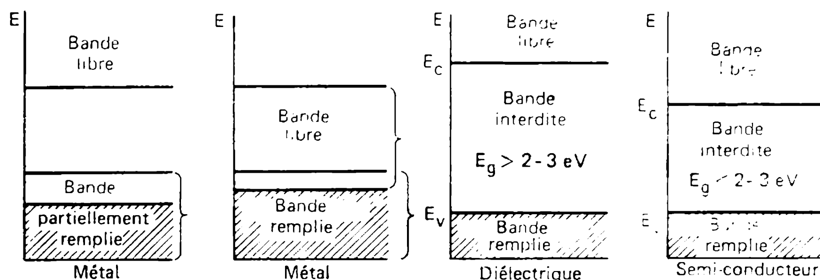


Fig. 7.10. Remplissage des bandes par des électrons:
E_V, limite de la bande de valence; E_C, limite de la bande de conduction; E_g, largeur de la bande interdite

sodium à charge positive ont une configuration électronique Na^+ ($1s^2\,2s^2\,2p^6$), et les ions de chlore négatifs, Cl^- ($1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$). Les bandes qui se forment des niveaux atomiques complètement remplis se trouvent aussi complètement remplies. La dernière bande remplie est $3pCl^-$, la bande suivante non remplie est $3sNa^+$. La discontinuité énergétique entre ces bandes est égale à 9 eV environ.

Si la largeur de la bande interdite est inférieure à 2 ou 3 eV, le cristal est un semi-conducteur. Dans ces corps l'énergie thermique k_BT rend possible le passage d'un nombre notable d'électrons dans la *bande* libre dite *de conduction*. Aux températures très basses tout semi-conducteur devient un bon diélectrique.

De cette façon, la différence entre les métaux et les diélectriques est qualitative, alors qu'entre les semi-conducteurs et les diélectriques elle n'est que quantitative.

Le remplissage des bandes par des électrons dans les métaux, les diélectriques et les semi-conducteurs est schématisé sur la figure 7.10. Le *Tableau 7.1* donne les largeurs de la bande interdite de certains diélectriques et semi-conducteurs.

La structure électronique des atomes constitutifs d'un solide n'est pas un facteur unique qui conditionne la différence de remplissage des bandes. Nous avons vu sur l'exemple de NaCl qu'un rôle im-

Tableau 7.1

Largeur de la bande interdite

Cristal	E_g, eV	Cristal	E_g, eV
C (diamant)	5,2	Ge	0,66
BN	4,6	GaAs	1,43
Al_2O_3	7,0	InSb	0,17
Si	1,11	Sn (gris)	0,08

portant est rempli par la nature de la liaison chimique. L'allure du remplissage des bandes énergétiques dépend également de la structure du cristal. Ainsi, dans la structure du diamant, le carbone est un diélectrique, alors que dans celle du graphite il possède des propriétés métalliques.

7.8. Masse effective de l'électron

Examinons le mouvement d'un électron sous l'action d'un champ électrique externe. Supposons d'abord qu'il s'agit d'un électron libre placé dans un champ électrique homogène $\mathcal{E}$. Le champ agit sur l'électron avec la force $\mathbf{F} = -e\mathcal{E}$. Sous l'action de cette force il acquiert l'accélération

$$\mathbf{a} = \mathbf{F}/m = -e\mathcal{E}/m. \quad (7.87)$$

Ici m est la masse de l'électron. Le vecteur d'accélération a la même direction que le vecteur force extérieure, i.e. qu'il est dirigé dans le sens opposé à celui de $\mathcal{E}$.

Obtenons maintenant l'équation du mouvement de l'électron placé dans le champ périodique d'un cristal. Dans un cristal le champ externe $\mathcal{E}$ agit sur un électron tout comme sur un électron libre, avec la force $\mathbf{F} = -e\mathcal{E}$ dirigée dans le sens contraire au champ. Dans le cas d'un électron libre, la force $\mathbf{F}$ était la seule qui déterminait l'allure du mouvement de la particule. Quant à l'électron qui se trouve dans un cristal, il subit en plus de la force $-e\mathcal{E}$ l'action des forces internes notables dues au champ périodique du réseau. C'est pourquoi le mouvement de cet électron est plus compliqué que celui d'un électron libre.

Dans un cristal le mouvement d'un électron peut être décrit à l'aide d'un paquet d'ondes composé de fonctions de Bloch (7.22). La vitesse moyenne de l'électron est égale à la vitesse de groupe du paquet d'ondes :

$$\mathbf{v}_{gr} = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}}. \quad (7.88)$$

Compte tenu de $\omega = E/\hbar$, pour la vitesse de groupe on obtient

$$\mathbf{V}_{gr} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}} = \frac{dE}{d\mathbf{P}}, \tag{7.89}$$

où $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}$ est une quasi-impulsion. On voit que dans un solide la vitesse moyenne de l'électron est déterminée par la loi de dispersion de $E(\mathbf{k})$. Dérivons (7.89) par rapport au temps:

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{V}_{gr}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{d\mathbf{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{d\mathbf{k}^2} \frac{d\mathbf{k}}{dt}. \tag{7.90}$$

Pendant le temps δt le champ électrique $\mathscr{E}$ effectue un travail δA indispensable pour l'accroissement de l'énergie de l'électron:

$$\delta E = \delta A = -e\mathscr{E}\mathbf{V}_{gr}\delta t. \tag{7.91}$$

Compte tenu de

$$\delta E = \frac{dE}{d\mathbf{k}} \delta\mathbf{k} = \hbar\mathbf{V}_{gr}\delta\mathbf{k}, \tag{7.92}$$

on obtient à partir de (7.91)

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathscr{E}}{\hbar} \delta t, \tag{7.93}$$

ou

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathscr{E} = \mathbf{F}. \tag{7.94}$$

Cette dernière expression est *l'équation du mouvement d'un électron dans un cristal*. Dans ce cas le produit $\hbar\,(d\mathbf{k}/dt)$ est égal à la force $\mathbf{F}$ subie par l'électron de la part du champ électrique externe. Pour un électron libre la force extérieure est égale au produit $m\,(d\mathbf{V}/dt)$. Le fait que pour un électron dans un cristal l'équation du mouvement n'a pas la forme habituelle de la deuxième loi de Newton ne signifie pas que cette loi n'est pas observée. L'équation mentionnée est écrite en tenant compte des seules forces extérieures qui agissent sur l'électron, sans prendre en considération les forces intervenant de la part du champ périodique du cristal. Donc, il n'est pas étonnant que l'équation du mouvement n'a pas sa forme habituelle $\mathbf{F} = m\,(d\mathbf{V}/dt)$.

Portons maintenant $d\mathbf{k}/dt$ obtenu à partir de (7.94) dans l'expression de l'accélération (7.90):

$$\mathbf{a} = -\frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{d\mathbf{k}^2} \frac{e\mathscr{E}}{\hbar} = -\frac{e\mathscr{E}}{\hbar^2} \frac{d^2E}{d\mathbf{k}^2}. \tag{7.95}$$

L'équation (7.95) associe l'accélération de l'électron $\mathbf{a}$ à la force extérieure $-e\mathscr{E}$. Si l'on suppose que la grandeur $\hbar^2\,(d^2E/d\mathbf{k}^2)^{-1}$ a le sens de masse, alors (7.95) acquiert la forme de la deuxième loi de

Newton:

$$\mathbf{a} = -e\mathscr{E}/m^*, \qquad (7.96)$$

où

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2E}{d\mathbf{k}^2}\right)^{-1}. \qquad (7.97)$$

La grandeur m^* a reçu le nom de *masse effective de l'électron*. Elle traduit l'influence du potentiel périodique du réseau sur le mouvement de l'électron dans le cristal sous l'action de la force extérieure. (7.96) entraîne que sous l'action de cette force **F** un électron se déplace dans le champ périodique du réseau cristallin en moyenne de la même façon que le ferait sous l'action de cette force un électron libre, s'il possédait la masse m^*. De la sorte, si dans un cristal on attribue à un électron au lieu de la masse m la masse effective m^*, on peut l'envisager comme un électron libre et décrire son mouvement comme celui d'un électron libre placé dans un champ externe. La différence entre m^* et m est due à l'interaction de l'électron avec le champ périodique du réseau, et en attribuant à l'électron la masse effective, nous tenons compte de cette interaction.

La notion de masse effective permet de ramener le problème du mouvement de l'électron dans le champ périodique du réseau $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ au problème du mouvement d'un électron libre de masse m^*. Cela signifie qu'au lieu de l'équation de Schrödinger à potentiel périodique

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

on peut résoudre l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \qquad (7.98)$$

Si, par exemple, l'énergie est une fonction quadratique de k, on peut l'écrire de façon qu'on l'a fait dans (7.36) pour un électron libre:

$$E = \hbar^2k^2/(2m^*). \qquad (7.99)$$

On voit sans peine que pour un électron libre la masse effective est égale à sa masse ordinaire. Dans ce cas la liaison entre E et k est donnée par la relation (7.36), d'où l'on tire:

$$\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m} \text{ et } m^* = \hbar^2\left(\frac{d^2E}{d\mathbf{k}^2}\right)^{-1} = m. \qquad (7.100)$$

Dans le cas général la masse effective est une grandeur anisotrope et différente pour diverses directions du vecteur d'onde **k**.

Elle représente un tenseur de rang deux :

$$m_{ij}^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{vmatrix}. \qquad (7.101)$$

La masse effective ne détermine ni les propriétés inertielles, ni gravifiques de la particule à la différence de la masse ordinaire. Elle n'est qu'un coefficient de l'équation du mouvement (7.95) et traduit la mesure de l'interaction de l'électron avec le réseau cristallin. La masse effective peut être aussi bien plus grande que plus petite que la masse ordinaire de l'électron. Bien plus, m^* peut être aussi une grandeur négative. Pour l'illustrer considérons l'exemple suivant.

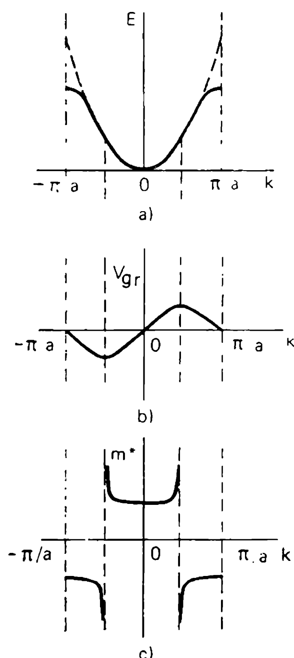


Fig. 7.11. Relation entre le nombre d'onde et *a*, l'énergie ; *b*, la vitesse ; *c*, la masse effective de l'électron. Le trait interrompu visualise la relation $E(k)$ pour un électron libre

Supposons que dans l'une des bandes la relation $E(k)$ est de la forme représentée sur la figure 7.11, *a*. Le minimum d'énergie correspond au centre de la zone de Brillouin ($k = 0$), et les maxima, à ses limites ($k = \pm\pi/a$). Souvent les bandes à cette relation sont dites *standard*. D'après (7.97) la masse effective est déterminée par la courbure de $E(k)$. Au voisinage des valeurs de k relatives aux extréma de la fonction $E(k)$ la loi de dispersion peut être présentée par une relation parabolique analogue à $E(k)$ de l'électron libre. Montrons-le. Si un extrémum est atteint au point $k = k_0$, en développant $E(k)$ en série suivant les puissances de $(k - k_0)$, on obtient

$$E(k) = E(k_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial k}\right)\Big|_{k=k_0}(k - k_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)\Big|_{k=k_0}(k - k_0)^2 + \ldots \qquad (7.102)$$

En tenant compte que $\frac{dE}{dk} = 0$ au point de l'extrémum et en omettant vu leur petitesse les termes à facteur $(k - k_0)^n$, où $n > 2$, on tire de (7.102) :

$$E(k) = E(k_0) + n^2 (k - k_0)^2/(2m^*). \qquad (7.103)$$

L'écriture (7.103) tient compte de la relation (7.97). Si l'énergie est comptée à partir d'une valeur extrémale, on obtient pour le centre de la zone de Brillouin ($k = 0$) au lieu de (7.103) la relation (7.99) qui coïncide avec la loi de dispersion de l'électron libre, à cette différence près que m est remplacé par m^*.

Dérivons $E(k)$ par rapport à k pour trouver les relations $V_{gr}(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}$ et $m^*(k) = \hbar^2\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1}$ visualisées sur la figure 7.11, *b*, *c*. On voit que la masse effective des électrons au voisinage du fond de la bande est positive et proche de la masse de l'électron libre. Au milieu de la bande, là où l'on observe l'inflexion de la courbe $E(k)$ la masse effective devient indéterminée. Près du sommet de la bande la masse effective des électrons est négative.

La masse effective négative signifie que l'accélération de l'électron est orientée dans le sens inverse à celui de l'action de la force extérieure. On le voit sur la figure 7.11, *b*. Avec des k proches de la limite de la zone de Brillouin, malgré l'augmentation de k, la vitesse de l'électron diminue. Ce résultat est une conséquence de la réflexion de Bragg. Au point $k = \pi/a$ l'électron est déjà décrit par une onde stationnaire et non progressive et $V_{gr} = 0$.

Puisque les propriétés des électrons à masse effective négative diffèrent notablement des propriétés des électrons « normaux », il est plus commode de les décrire en utilisant la notion de certaines quasi-particules de charge $-e$, mais de masse effective positive. Une telle quasi-particule s'appelle *trou*. Supposons que dans la bande tous les états sauf un sont occupés par des électrons. L'état vacant près du sommet de la bande porte justement le nom de trou. Si le champ extérieur est nul, le trou occupe l'état le plus haut. Sous l'action du champ $\mathcal{E}$ l'électron fait une transition à partir d'un niveau énergétique plus bas en cet état vacant. Le trou dans ces conditions se déplacera vers le bas. Ensuite l'état de trou sera occupé par l'électron suivant, etc. Alors, le trou se déplacera vers le bas suivant l'échelle des énergies. De cette façon, *dans les cristaux le courant peut être transporté non seulement par des électrons dans la bande de conduction, mais encore par les trous dans la bande de valence.* La conductivité par trous est la plus caractéristique pour les semi-conducteurs. Pourtant certains métaux jouissent également de cette forme de conductivité.

En revenant à la figure 7.11, *c* notons que décrire le mouvement des électrons dans un cristal en utilisant la notion de masse effective n'est possible que si l'on se trouve soit près du fond, soit près du sommet de la bande énergétique. Au centre de la bande m^* perd son sens. Dans la pratique on a presque toujours affaire à des électrons situés soit près du fond, soit près du sommet de la bande. Aussi l'utilisation de la masse effective est-elle dans ces cas parfaitement justifiée.

7.9. Niveaux énergétiques des atomes d'impureté dans les cristaux

Jusque-là nous avons discuté du comportement des électrons dans les cristaux à périodicité parfaite. Or, tous les solides réels contiennent des défauts et des impuretés. Les défauts et les impuretés sont soit spécialement introduits dans les cristaux (par exemple, par alliage), soit apparaissent à l'étape de la croissance. Considérons comment change le spectre énergétique d'un cristal en présence des défauts ou des atomes d'impureté.

La présence dans un site défini d'un cristal d'un atome d'impureté ou d'un défaut de structure conduit à ce que le potentiel périodi-

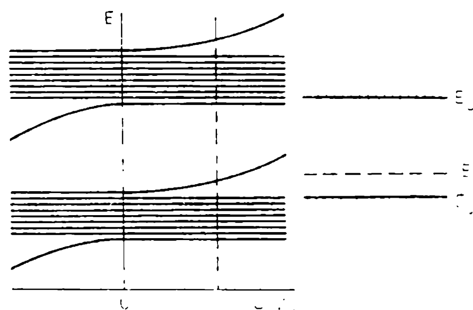


Fig. 7.12. Formation des niveaux permis dans la bande interdite du fait d'une perturbation

que du réseau $V(\mathbf{r})$ subit une perturbation assez forte $U(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ localisée dans un petit domaine de volume V_{r_0}, de centre au point r_0 (là où se situe l'atome d'impureté ou le défaut). Ainsi, il faut résoudre l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\mathbf{r})+U(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\right]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}). \qquad (7.104)$$

En sachant que la solution de l'équation de Schrödinger non perturbée a la forme des fonctions de Bloch et en appliquant les méthodes de la théorie des perturbations, on peut trouver la valeur propre de l'énergie et les fonctions d'onde propres de l'équation (7.104).

Il s'avère alors que l'application de la perturbation au potentiel $V(\mathbf{r})$ provoque la séparation des niveaux à partir de la bande permise. Ceci est illustré par la figure 7.12. Pour $U_0V_{r_0}>0$ le niveau correspondant au sommet de la bande permise monte. Tous les autres $(N-1)$ niveaux ne changent pratiquement pas leur position. Si $U_0V_{r_0}<0$, le niveau d'énergie minimale descend (U_0 est la valeur moyenne de l'énergie de perturbation dans le volume V_{r_0}).

De cette façon, dans la bande interdite apparaissent des niveaux permis E_1 dus à des impuretés ou des défauts.

La fonction d'onde $\psi_1(\mathbf{r})$ de cet état est proportionnelle à la fonction de Vanier

$$\psi_1(\mathbf{r}) \sim \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \qquad (7.105)$$

voisine du zéro partout sauf au point $\mathbf{r}_0$ et à son voisinage peu grand. Cela signifie qu'un électron d'énergie E_1 situé dans la bande interdite est localisé dans le domaine de la perturbation.

Il est pratiquement impossible de calculer la position des niveaux des impuretés ou des défauts, même si l'on connaît la forme concrète de la perturbation $U(\mathbf{r})$ du fait que la forme exacte du potentiel $V(\mathbf{r})$ est inconnue. Pourtant, la notion de la masse effective permet de récrire l'équation (7.104) sous la forme:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \qquad (7.106)$$

Ici le potentiel périodique ne figure déjà pas, alors que la masse effective de l'électron apparue peut être déterminée expérimentalement. Ce mode de résoudre l'équation de Schrödinger s'appelle *méthode de la masse effective.*

Cherchons à titre d'exemple la position des niveaux permis locaux des atomes d'impureté du Ve groupe de la classification de Mendéléev dans les semi-conducteurs élémentaires du IVe groupe. Supposons, par exemple, que dans l'un des nœuds du cristal de germanium loge un atome d'arsenic à cinq électrons dans la couche de valence. Quatre électrons de valence participent aux liaisons covalentes avec quatre atomes de germanium voisins. La liaison covalente étant saturée, le cinquième électron ne peut pas former une liaison nouvelle. Son interaction au sein du cristal avec un grand nombre d'atomes de germanium entourant l'arsenic est relativement faible. Il s'ensuit que sa liaison avec l'atome de As diminue et il se déplace sur l'orbite de grand rayon. Son comportement est semblable à celui de l'électron dans un atome d'hydrogène. Le problème se ramène donc à la recherche des niveaux d'énergie d'un atome hydrogénoïde. Pour le résoudre il faut tenir compte des circonstances suivantes. Puisqu'un électron se déplace non seulement dans le champ coulombien d'un ion d'arsenic, mais encore dans le champ périodique du réseau, il lui faut assigner la masse effective m^*. D'autre part, l'interaction de l'électron avec la carcasse atomique As^+ de charge Ze a lieu dans un solide doué d'une pénétrabilité diélectrique ε. Compte tenu de ce fait l'énergie potentielle de l'électron d'un atome d'impureté

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}, \qquad (7.107)$$

où ε_0 est la constante électrique. En écrivant $U(\mathbf{r})$ sous la forme (7.107) nous supposons que la distance entre les charges en interaction

est assez grande, de sorte que nous pouvons admettre qu'elles sont ponctuelles.

Tout ce qui vient d'être dit nous autorise à écrire l'équation de Schrödinger pour le cinquième électron de l'arsenic :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}\right]\psi=E_n\psi. \quad (7.108)$$

Par analogie avec la solution de l'équation de Schrödinger d'un atome d'hydrogène, on peut obtenir la valeur propre de l'énergie de cet électron :

$$E_n=E_c-\frac{1}{2}\frac{Z^2e^4m^*}{2\hbar^2\varepsilon^2\varepsilon_0^2}\frac{1}{n^2}=E_c-\frac{1}{2}\frac{mZ^2e^4}{\hbar^2\varepsilon^2\varepsilon_0^2}\left(\frac{m^*}{m}\right)\frac{1}{n^2}. \quad (7.109)$$

Ici l'énergie est comptée à partir du fond de la bande de conduction : $n \geqslant 1$ est le nombre quantique. Si on porte dans (7.109) les valeurs numériques de m, e, $\hbar$, ε_0 et si l'on exprime l'énergie en électrons-volts, on obtient :

$$E_n=E_c-\frac{13{,}52Z^2}{\varepsilon^2}\left(\frac{m^*}{m}\right)\frac{1}{n^2}. \quad (7.110)$$

La valeur 13,52 est dans ce cas l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène (en eV).

L'énergie d'ionisation d'un atome d'impureté E_d exprimée en eV est égale en module à l'énergie de l'état fondamental ($n = 1$) :

$$E_d=\frac{13{,}52Z^2}{\varepsilon^2}\left(\frac{m^*}{m}\right). \quad (7.111)$$

On voit que l'énergie d'ionisation d'un atome d'impureté E_d est de ε^2 fois plus faible que l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène. (7.111) entraîne également que E_d dépend de Z^2, i.e. le niveau d'un ion d'impureté doublement chargé repose dans la bande interdite au-dessous du niveau d'un ion à charge unitaire.

Du fait que dans le germanium $\varepsilon = 16$ et $m^* = 0{,}25\ m$, on obtient pour l'énergie d'ionisation des atomes d'impureté du Ve groupe $E_d \simeq 0{,}01$ eV. Dans le silicium où $\varepsilon \approx 12$ et $m^* \approx 0{,}4\ m$, l'énergie d'ionisation doit être d'environ 0,4 eV. Ainsi, une énergie négligeable suffit pour que le cinquième électron passe de l'état lié à l'état « libre », i.e. dans la bande de conduction. Les impuretés qui fournissent des électrons libres sont dites *donatrices*. Le *Tableau 7.2* indique les valeurs mesurées de l'énergie d'ionisation des donatrices dans le silicium et le germanium. Elles s'accordent assez bien avec les valeurs de calcul de E_d.

En utilisant un modèle hydrogénoïde on peut évaluer les dimensions du domaine dans lequel est localisée la fonction d'onde de

Tableau 7.2

Energie d'ionisation des donatrices dans le silicium et le germanium

Donatrice	E_d, eV	
	dans le silicium	dans le germanium
P	0,045	0,0128
As	0,053	0,0140
Sb	0,043	0,0098
Bi	0,069	0,0125

l'électron lié à un atome d'impureté. Elle est déterminée par le rayon de la première orbite de Bohr donnée par la relation :

$$a_n = a_0 \left(\frac{m}{m^*}\right) \varepsilon n^2. \tag{7.112}$$

Ici $a_0 = 0.53 \cdot 10^{-10}$ m est le rayon de la première orbite de Bohr d'un atome d'hydrogène. Pour une impureté donatrice dans le germanium on obtient $a_1 = 64\ a_0 \approx 34 \cdot 10^{-10}$ m. Si l'on tient compte que la constante du réseau du germanium est égale à 0,56 nm, il devient clair que cette orbite couvre environ 200 nœuds de réseau. Le rayon de la première orbite de Bohr de l'impureté du Ve groupe dans le silicium est légèrement plus petit : $a_1 \approx 30a_0$, pourtant il est aussi assez grand. Tout ceci justifie pour le calcul de E_d l'utilisation du potentiel coulombien.

Supposons maintenant que l'un des nœuds du réseau de germanium est remplacé par un atome d'impureté du IIIe groupe de la classification de Mendéléev, par exemple, par un atome de bore. Trois électrons de valence de cet atome forment trois liaisons covalentes avec les atomes voisins de germanium, alors que la quatrième liaison reste inachevée. Cette dernière n'est rien d'autre qu'un trou. Elle se comporte comme une particule à charge positive $+e$, ce qui assure l'électroneutralité dans le domaine du cristal qui entoure l'atome d'impureté. Un atome de bore peut capturer par la liaison inachevée un électron de matériau principal et se transformer en un ion à charge négative. Le trou devient alors libre. Les impuretés qui fournissent des trous libres sont dites *acceptrices*. Pour une impureté acceptrice les valeurs propres de l'énergie peuvent s'obtenir de la même façon que pour l'impureté donatrice :

$$E_n = E_v + \frac{13{,}52 Z^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{m_p^*}{m}\right) \frac{1}{n^2}\ . \tag{7.113}$$

Ici m_p^* est la masse effective du trou. Le niveau fondamental de l'impureté acceptrice ($n = 1$) exprimé en eV

$$E_a = \frac{13,52 Z^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{m_p^*}{m} \right), \tag{7.114}$$

doit se trouver dans le germanium de 0,01 eV plus haut que le sommet de la bande de valence. Le tableau 7.3 fournit les valeurs expérimentales de E_a des impuretés du III[e] groupe dans le germanium et le silicium.

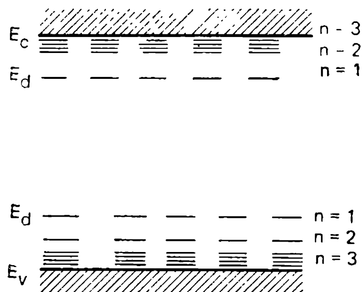


Fig. 7.13. Etats d'impureté fondamentaux et excités dans la bande interdite

Les formules (7.110) et (7.114) entraînent qu'avec les niveaux d'impureté principaux il existe dans la bande interdite des états d'impureté excités qui correspondent aux valeurs du nombre quantique $n = 2, 3, 4, \ldots$ Ils se situent plus haut que l'état donneur principal ou plus bas que l'état accepteur principal (fig. 7.13).

En étudiant l'absorption infrarouge à ondes longues dans le silicium à la température de l'hélium liquide on a établi la position des états excités dans la bande interdite de silicium. Elle s'accorde bien avec ce que prédit le modèle hydrogénoïde. Sous des températures ordinaires on peut ne pas tenir compte des états excités puisque, vu la petitesse de $E_d$ou de E_a, ils n'influent pas sensiblement sur les propriétés des solides.

Tableau 7.3

Energie d'ionisation des acceptrices dans le silicium et le germanium

Acceptrice	E_a, eV	
	dans le silicium	dans le germanium
B	0,045	0,0104
Al	0,057	0,0102
Ga	0,065	0,0108
In	0,16	0,0102

7.10. Etats localisés liés à la surface

Outre les impuretés et les défauts tout cristal réel présente des imperfections de sa périodicité dues à sa surface. Jusque-là nous n'avons pas tenu compte de la présence de la surface, en supposant le cristal infini et en introduisant des conditions aux limites cycliques. Or, en 1932 I. Tamm a montré qu'en plus des états de « bande » et d'« impureté » les cristaux présentent des *états de surface*. Ils possèdent un spectre énergétique discret et des fonctions d'onde qui s'atténuent exponentiellement à mesure qu'on progresse aussi bien en profondeur du cristal que dans le sens du vide.

Pour illustrer comment les dimensions limitées d'un cristal influent sur le spectre énergétique des électrons, considérons le

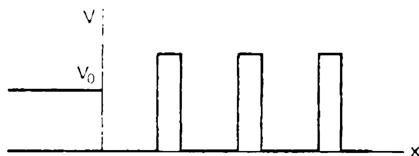


Fig. 7.14. Energie potentielle de l'électron dans une chaîne d'atomes unidimensionnelle limitée

plus simple exemple qui suit. Supposons qu'il s'agit d'une chaîne unidimensionnelle des atomes limitée à l'une des extrémités, pour laquelle la relation entre l'énergie potentielle de l'électron V et la distance x est de la forme représentée sur la figure 7.14. A l'intérieur du cristal ($x > 0$) la relation $V(x)$ est à période de réseau, et hors du cristal ($x < 0$), $V(x) = V_0$. Le plan $x = 0$ est la surface du cristal.

Il faut résoudre l'équation de Schrödinger à un électron

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} - V(x)\right]\psi = E\psi.$$

A l'intérieur du cristal, i.e. dans la région $x > 0$, la solution est de la forme:

$$\psi_1 = A_1U_k(x)\,e^{ikx} + A_2U_{-k}(x)\,e^{-ikx} \qquad (7.115)$$

où, comme précédemment, $U_{-k}(x)$ est la fonction à période de réseau; A_1, A_2, des coefficients arbitraires. Le vecteur d'onde est une fonction définie de l'énergie de l'électron $\mathbf{k} = \mathbf{k}(E)$. La fonction d'onde (7.115) doit être finie. Dans un cristal illimité cette condition est observée lorsque k est réel. Les valeurs de l'énergie pour lesquelles $k(E)$ est réel sont permises (bandes permises), les intervalles de l'énergie dans lesquels $k(E)$ est complexe sont interdits (bandes interdites). Dans un cristal limité la solution de (7.115) doit

être associée dans le plan $x = 0$ à la solution dans le domaine du vide. Pour $E < V_0$, dans le domaine $x < 0$ la solution finie pour $x \to -\infty$ est la fonction

$$\psi_2 = A \exp\left(\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}\, x\right). \qquad (7.116)$$

Les conditions de l'association

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \text{ et } \left.\frac{d\psi_1}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=0}$$

amènent la relation suivante entre les coefficients:

$$A_1 U_k(0) + A_2 U_{-k}(0) = A, \qquad (7.117)$$

$$A_1\left[\left.\frac{dU_k}{dx}\right|_{x=0} + ikU_k(0)\right] + A_2\left[\left.\frac{dU_{-k}}{dx}\right|_{x=0} - ikU_{-k}(0)\right] = \frac{A\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}. \qquad (7.118)$$

Ainsi, les coefficients A, A_1, A_2 doivent être choisis de façon à satisfaire les relations (7.117) et (7.118). D'autre part, la fonction ψ de (7.115) doit être finie dans le domaine $x > 0$.

Considérons deux cas:

1. Supposons qu'un électron possède l'énergie qui tombe dans une des bandes permises du cristal illimité. Pour lui $k(E)$ est réel. Dans ces conditions la fonction ψ (7.115) est finie pour n'importe quelles valeurs des coefficients. Il reste seulement à remplir les conditions (7.117), (7.118) qui représentent deux équations linéaires à trois inconnues A_1, A_2, A_3. Elles possèdent des solutions pour toutes les valeurs des coefficients, i.e. pour toutes les valeurs de l'énergie dans les limites de la bande permise. Cela signifie que pour un cristal illimité tous les niveaux énergétiques permis sont également permis pour un cristal délimité par une surface.

2. Supposons maintenant que l'énergie d'un électron correspond à l'une des bandes interdites d'un cristal illimité, i.e. $k(E)$ est une grandeur complexe. Dans ce cas la condition d'une fonction d'onde (7.115) finie sera observée si l'on annule l'un des coefficients A_1 ou A_2, suivant le signe de la partie imaginaire de k. Alors (7.117) et (7.118) se transforment en deux équations linéaires homogènes à deux inconnues. Elles n'ont une solution que pour une valeur de l'énergie telle que le déterminant du système soit égal à zéro. Toutes les autres valeurs de E sont interdites. De cette façon, la délimitation d'un cristal par une surface conduit à ce que dans le domaine de l'énergie qui correspond à la bande interdite d'un cristal illimité il apparaît des niveaux énergétiques permis. Ces états localisés au voisinage de la surface ont justement reçu le nom de *niveaux* (états) *en surface*. Les fonctions d'onde correspondantes aux états en surface s'amortissent exponentiellement à mesure de l'éloignement de

la surface. Dans le domaine du vide la décroissance de la fonction ψ est monotone, et dans le domaine $x > 0$, i.e. dans le cristal, elle s'amortit en oscillant. Ceci est traduit par les formules (7.116) et (7.115), et dans la dernière on admet que k est complexe et l'un des coefficients s'annule.

Le calcul de la position des niveaux en surface dans une bande interdite est très compliqué du fait que la forme exacte du potentiel périodique est inconnue. Pourtant, l'existence de ces niveaux est hors de doute quelle que soit la fonction $V(x)$.

Dans un cristal tridimensionnel la densité des niveaux en surface est déterminée par le nombre de chaînes d'atomes unidimensionnelles qui sortent de l'aire unité de la surface. Elle atteint la valeur de 10^{15} à 10^{16} cm^{-2}. En plus des niveaux que nous venons d'examiner et qui s'appellent *niveaux de Tamm*, il existe des états en surface relatifs aux défauts qui sortent à la surface, absorbés par les atomes d'impureté, etc. Leur concentration dépend des conditions du traitement de la surface.

7.11. Conductivité intrinsèque des semi-conducteurs

Considérons un semi-conducteur qui ne contient ni impuretés, ni défauts. Ne prenons non plus en considération les états de surface. A $T = 0$ K la conductivité électrique d'un tel semi-conducteur est nulle, puisqu'il ne comporte pas de porteurs de charge libres. En effet, la bande de valence est entièrement remplie d'électrons et n'apporte aucune contribution à la conductivité, la bande de conduction étant vide. A $T > 0$ K apparaît la probabilité de la transition des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction (fig. 7.15). Dans la bande de valence il se forme alors des trous. Il est clair que la concentration n des électrons est égale à la concentration p des trous:

$$n = p. \qquad (7.119)$$

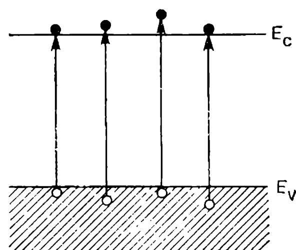


Fig. 7.15. Diagramme énergétique d'un semi-conducteur intrinsèque

Simultanément avec le processus de création des porteurs libres (*génération*) marche le processus de leur disparition (*recombinaison*). Une partie des électrons revient de la bande de conduction dans la bande de valence et remplit les liaisons rompues (trous). A la température donnée, grâce à l'action des processus concurrents de génération et de recombinaison, dans un semi-conducteur s'établit une certaine concentration d'équilibre des porteurs de charge. Ainsi, à la température ordinaire la concentration des électrons libres et des

trous vaut dans le silicium environ 10^{10} cm^{-3}, et dans le germanium, 10^{13} cm^{-3}.

Si on applique un champ électrique $\mathscr{E}$ à un semi-conducteur, dans ce dernier apparaît un courant additionné des composantes électronique et de trous. Les semi-conducteurs dans lesquels la transition d'une certaine quantité d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction produit une même quantité de trous, sont dits *intrinsèques*. D'une façon correspondante, la conductivité due aux composantes électronique et de trous est également dite *intrinsèque*.

En affectant aux électrons de la bande de conduction et aux trous de la bande de valence des masses effectives, nous pouvons admettre qu'ils sont libres et utiliser l'expression de la conductivité électrique obtenue par le modèle des électrons libres de Drude-Lorentz. Ainsi, d'après (6.90), la composante électronique du courant est :

$$j = neV = \frac{ne^2\tau}{m_n^*}\mathscr{E}. \tag{7.120}$$

Ici m_n^* est la masse effective de l'électron ; τ, le temps de relaxation. On en tire pour la conductivité électrique liée à la dérive des électrons :

$$\sigma = ne^2\tau/m_n^*. \tag{7.121}$$

Pourtant, l'expression de j et de σ s'écrit souvent d'une autre façon. Introduisons la grandeur égale numériquement à la vitesse de la dérive des électrons dans le champ électrique d'intensité unité :

$$\mu_n = V/\mathscr{E}.$$

Elle s'appelle *mobilité* des électrons. Comme unité de mesure de la mobilité on utilise ordinairement 1 cm^2/(V·s). Compte tenu de (7.121) on a pour j et σ :

$$j = ne\mu_n\mathscr{E}, \tag{7.122}$$

$$\sigma = ne\mu_n. \tag{7.123}$$

De plus

$$\mu_n = e\tau/m_n^*. \tag{7.124}$$

Des expressions analogues peuvent s'écrire pour la composante de trous. La conductivité électrique résultante d'un semi-conducteur intrinsèque est définie par la somme des composantes électronique et de trous :

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p, \tag{7.125}$$

où μ_p est la mobilité des trous. Dans (7.125) figurent deux paramètres les plus importants pour un semi-conducteur, la concentration et la mobilité des porteurs de charge.

Concentration des porteurs. La concentration d'équilibre des électrons pour lesquels l'intervalle possible des énergies repose dans

les limites de la bande de conduction, est déterminée par l'expression :

$$n = \int_{E_c}^{E_{c\,max}} \mathcal{N}(E)\, f(E)\, dE, \qquad (7.126)$$

où $\mathcal{N}(E)$ est la *densité des états*, i.e. le nombre d'états d'un intervalle unité des énergies dans un volume unité du cristal ; $f(E)$, la fonction de Fermi-Dirac qui détermine la probabilité que l'état soit occupé par un électron. En utilisant les résultats du calcul de la densité des états, obtenus au Ch. 6 et compte tenu du fait que pour la bande de conduction standard $E(k)$ est de la forme

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} = E_c + \frac{P^2}{2m_n^*}, \qquad (7.127)$$

on obtient pour $\mathcal{N}(E)$

$$\mathcal{N}(E) = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \qquad (7.128)$$

D'une façon analogue pour une bande de valence au sommet de laquelle

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} = E_v - \frac{P^2}{2m_p^*}, \qquad (7.127a)$$

on a

$$\mathcal{N}(E) = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}. \qquad (7.129)$$

En portant (7.128) et l'expression (6.46) de $f(E)$ dans (7.126), on trouve

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi (2m_n^*/\hbar^2)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}\, dE}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1}. \qquad (7.130)$$

L'intégration de (7.130) doit être menée depuis le fond de la bande E_c jusqu'au sommet. Pourtant, avec $E > E_F$ la fonction de Fermi-Dirac tombe rapidement à zéro, et c'est pourquoi la limite supérieure de l'intégration de (7.130) est remplacée par l'infini.

Introduisons les variables adimensionnelles

$$(E - E_c)/(k_B T) = \varepsilon\,; \quad (E_F - E_c)/(k_B T) = \eta. \qquad (7.131)$$

Les grandeurs ε et η représentent l'énergie de l'électron dans la bande de conduction et le niveau de Fermi, donnés en unités $k_B T$ et comptés à partir du fond de la bande E_c. En en tenant compte, l'expression (7.130) se ramène à la forme :

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T) \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \eta} + 1} = \mathcal{N}_c F_{1/2}(\eta). \qquad (7.132)$$

La grandeur

$$N_c = 2\,(2\pi m_n^* k_B T/\hbar^2)^{3/2} \tag{7.133}$$

a reçu le nom de *densité efficace des états dans la bande de conduction*. et

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\eta}+1}, \tag{7.134}$$

de l'intégrale de Fermi-Dirac d'ordre $1/2$. Si l'on porte dans (7.133) les valeurs numériques des constantes universelles, la formule (7.132) peut s'écrire sous une forme plus commode pour le calcul :

$$n = 4{,}82\cdot 10^{15}\left(\frac{m_n^*}{m}\right)^{3/2} T^{3/2} F_{1/2}(\eta). \tag{7.135}$$

Cherchons maintenant la concentration d'équilibre des trous dans la bande de valence :

$$P = \int_{E_{V\,\min}}^{E_V} N(E)\, f_é(E)\, dE. \tag{7.136}$$

Ici $f_é(E)$ est la fonction de distribution des trous. La probabilité qu'au niveau d'énergie E à l'état d'équilibre thermique l'électron soit absent, i.e. que ce niveau soit occupé par un trou, fait

$$f_é(E) = 1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}+1} = \frac{1}{e^{\frac{E_F-E}{k_B T}}+1}. \tag{7.137}$$

Compte tenu de (7.137), ainsi que de (7.129), l'expression de la concentration des trous se met sous la forme

$$p = 4\pi\left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_V} \frac{(E_V-E)^{1/2}\,dE}{e^{\frac{E_F-E}{k_B T}}+1}. \tag{7.138}$$

La limite d'intégration inférieure est ici remplacée par $-\infty$. On peut le faire si l'on tient compte de la fonction $f_é(E)$ décroissant rapidement.

En utilisant les variables adimensionnelles (7.131), ainsi qu'en introduisant de nouvelles notations

$$\frac{E_c-E_V}{k_B T} = \frac{E_g}{k_B T} = \varepsilon_1; \quad \frac{E_V-E}{k_B T} = \varepsilon_é'; \quad \frac{E_F-E}{k_B T} = \eta+\varepsilon_1+\varepsilon_é, \tag{7.139}$$

on ramène (7.138) à la forme

$$p = N_V F_{1/2}(-\eta-\varepsilon_1), \tag{7.140}$$

où N_v est la densité efficace des états de la bande de valence

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_é^* k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \qquad (7.141)$$

L'intégrale de Fermi-Dirac de la bande de valence s'écrit :

$$F_{1/2}(-\eta-\varepsilon_1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_é^{1/2}\, d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_é+\eta+\varepsilon_1}+1}. \qquad (7.142)$$

On voit que pour déterminer la concentration des électrons et des trous il faut calculer les intégrales de Fermi-Dirac. Ces intégrales ne se prêtent pas à un calcul exact, mais il existe pour elles des expressions approchées justifiées pour les domaines définis des variations de l'argument, qui simplifient sensiblement les formules de la concentration des électrons et des trous :

$$F_{1/2}(\xi) = \begin{cases} e^{\xi} & \text{pour } -\infty < \xi < -1; \quad (7.143) \\ \dfrac{1}{0{,}27+e^{-\xi}} & \text{pour } -1 < \xi < 5; \quad (7.144) \\ \dfrac{4}{3\sqrt{\pi}}\,\xi^{3/2} & \text{pour } -5 < \xi < \infty. \quad (7.145) \end{cases}$$

L'approximation (7.143) correspond à la statistique de Boltzmann. Elle est vraie pour $\eta = [(E_F - E_c)/k_B T] < -1$, i.e. pour $E_F < E_c - k_B T$. De cette façon, si le niveau de Fermi repose plus bas que le fond de la bande de conduction d'une grandeur supérieure à $k_B T$, le semi-conducteur est décrit par la statistique classique, i.e. il est non dégénéré. Si E_F repose plus haut que E_c, d'une grandeur supérieure $5k_B T$, le semi-conducteur est totalement dégénéré. L'approximation (7.144) vraie pour le cas $E_c - k_B T < E_F < E_c - 5k_B T$ convient pour la description des semi-conducteurs à propriétés intermédiaires (depuis les non dégénérés aux entièrement dégénérés).

En utilisant l'approximation (7.143) et compte tenu de (7.135) on trouve la concentration des électrons dans un semi-conducteur intrinsèque non dégénéré :

$$n = 4{,}82\cdot 10^{15}\left(\frac{m_n^*}{m}\right)^{3/2} T^{3/2} e^{-(E_c-E_F)/(k_B T)}. \qquad (7.146)$$

Elle dépend de la température, cette relation étant déterminée surtout par le terme exponentiel.

Pour un semi-conducteur entièrement dégénéré, compte tenu de (7.133) et (7.145) on obtient à partir de (7.135) :

$$n = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} N_c \left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right)^{3/2} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2}(E_F - E_c)^{3/2}, \qquad (7.147)$$

i.e. la concentration ne dépend pas de la température.

Il est facile d'obtenir à partir de (7.143)-(7.145) l'expression approchée de $F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_1)$:

$$F_{1/2}(-\eta-\varepsilon_1) = \begin{cases} e^{-\eta-\varepsilon_1} & \text{pour } -\infty < -\eta - \varepsilon_1 < 1; \quad (7.148) \\ \dfrac{1}{0{,}27 + e^{-\eta+\varepsilon_1}} & \text{pour } -1 < -\eta - \varepsilon_i < 5; \quad (7.149) \\ \dfrac{4}{3\sqrt{\pi}}(-\eta-\varepsilon_1)^{3/2} & \text{pour } 5 < -\eta - \varepsilon_1 < \infty. \quad (7.150) \end{cases}$$

Avec $[(E_V - E_F)/(k_BT)] < -1$, où $E_F > E_V + k_BT$ le semi-conducteur n'est pas dégénéré, et avec $E_F < E_V - 5\,k_BT$, il est totalement dégénéré.

En prenant en considération (7.148) et (7.150) on obtient de (7.140) pour la concentration des trous dans un semi-conducteur non dégénéré:

$$p = 4{,}82\cdot 10^{15}\left(\frac{m_p^*}{m}\right)^{3/2} T^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/(k_BT)} \qquad (7.151)$$

et totalement dégénéré

$$p = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} N_V\left(\frac{E_V - E_F}{k_BT}\right)^{3/2} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{3/2}(E_V - E_F)^{3/2}. \qquad (7.152)$$

Si la position du niveau de Fermi est connue, les expressions obtenues de n et p permettent de calculer la concentration des électrons et des trous. Puisque la position du niveau de Fermi est déterminée par la condition de la neutralité électrique d'un semi-conducteur intrinsèque, on peut la trouver en résolvant l'équation $n = p$, ou

$$N_c F_{1/2}(\eta) = N_V F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i). \qquad (7.153)$$

Pour un semi-conducteur non dégénéré (7.153) devient:

$$N_c e^{\eta} = N_V e^{-\eta - \varepsilon_i}. \qquad (7.154)$$

On en tire sans peine le niveau de Fermi:

$$E_F = \frac{E_c + E_V}{2} + \frac{k_BT}{2}\ln\frac{N_V}{N_c}, \qquad (7.155)$$

ou compte tenu des expressions (7.133) et (7.141),

$$E_F = \frac{E_c + E_V}{2} + k_BT\ln\left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right)^{3/4}. \qquad (7.156)$$

Si $m_p^* = m_n^*$, dans un semi-conducteur intrinsèque la position du niveau de Fermi ne dépend pas de la température, et il repose au

milieu de la bande interdite. Avec $m_n^* \neq m_p^*$, l'énergie E_F se situe au centre de la bande interdite seulement pour $T = 0$ K. L'élévation de la température la déplace linéairement vers la bande dans laquelle la masse effective des porteurs est plus petite. Ceci est illustré par la figure 7.16.

En tenant compte que dans un semi-conducteur intrinsèque $n = p = n_i$, déterminons la concentration propre des porteurs de charge :

$$n_i = (np)^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2k_B T}\right). \qquad (7.157)$$

ou, compte tenu des expressions de N_c et N_v

$$n_i = 2\left(\frac{2\pi k_B}{h^2}\right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \qquad (7.157a)$$

La concentration des porteurs (électrons et trous) dans un semi-conducteur intrinsèque non dégénéré s'est avérée indépendante de

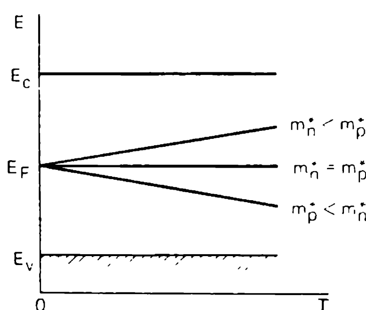


Fig. 7.16. Variation du niveau de Fermi en fonction de la température dans un semi-conducteur intrinsèque

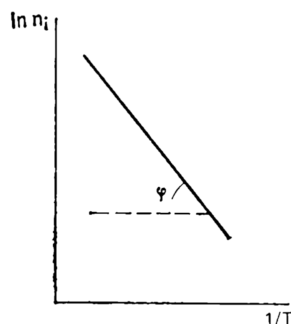


Fig. 7.17. Variation de la concentration des porteurs dans un semi-conducteur intrinsèque en fonction de la température, construite en coordonnées ln n_i, et $1/T$

la position du niveau de Fermi. Elle croît avec la température d'après une loi exponentielle en fonction de l'énergie d'activation égale à la moitié de la largeur de la bande interdite.

La relation entre la concentration des porteurs intrinsèques et la température, construite en coordonnées ln n_i, en fonction de $1/T$ (fig. 7.17) représente pratiquement une ligne droite :

$$\ln n_i = \text{const} + \frac{3}{2} \ln \frac{1}{T} - \frac{E_g}{2k_g} \frac{1}{T}. \qquad (7.158)$$

du fait que la fonction ln $(1/T)$ peut être négligée par rapport au terme $1/T$. La tangente de l'angle de pente de cette droite est égale

à la moitié de la largeur de la bande interdite:

$$\operatorname{tg} \varphi = -E_g/(2k_B). \quad (7.159)$$

L'un des moyens de déterminer la largeur de la bande interdite consiste à trouver l'angle de pente des droites expérimentales ln n_i en fonction de $1/T$.

(7.156) entraîne qu'avec la montée de la température, le niveau de Fermi se rapproche de la bande à porteurs « légers », et le semi-conducteur peut se transformer de non dégénéré en dégénéré. La dégénérescence survient lorsque la distance entre E_F et la limite de la bande devient commensurable avec la grandeur k_BT. Dans ces conditions, si la dégénérescence a lieu, par exemple, dans la bande de conduction, dans la bande de valence elle est absente, puisque le niveau de Fermi s'en éloigne de plus en plus avec la croissance de T.

Dans ce cas l'expression de la concentration des porteurs dans un semi-conducteur intrinsèque dégénéré devient

$$n_i = N_c F_{1/2}(\eta) = N_v e^{-\eta-\varepsilon_i}. \quad (7.160)$$

Ici l'intégrale de Fermi-Dirac $F_{1/2}(\eta)$ ne peut plus être remplacée par l'exponentielle. Il est clair que dans un semi-conducteur intrinsèque la dégénérescence survient seulement lorsque les masses effectives des électrons et des trous se distinguent notablement. L'exemple en est fourni par l'antimoniure d'indium (InSb) où $m_p^* \approx 10\ m_n^*$.

Mobilité des porteurs. La mobilité des porteurs de charge est déterminée d'après (7.124) par le temps de relaxation τ. Le temps de relaxation a été introduit par Drude dans le modèle des électrons libres pour expliquer la conductivité électrique et thermique des métaux. On supposait que par temps unité tout électron subit une collision avec une probabilité égale à $1/\tau$, i.e. on considérait que le résultat de la collision ne dépend pas de l'état des électrons à l'instant de la diffusion. Une telle simplification est excessive. La fréquence des collisions des électrons dépend fortement, par exemple, de la distribution des autres électrons, du fait qu'en vertu du principe de Pauli, après les collisions les électrons peuvent passer seulement aux niveaux libres. D'autre part, un solide est toujours le siège de divers mécanismes de diffusion. C'est pourquoi pour une telle description des collisions on rejette l'approximation du temps de relaxation. Au lieu d'introduire le temps de relaxation on suppose l'existence d'une certaine probabilité que l'électron, en un temps unité, passe à la suite de la collision de la bande n à vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans la bande n_1 à vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$. Cette probabilité est cherchée à l'aide des calculs microscopiques correspondants. Une telle approche, pourtant, complique fortement l'étude.

Une analyse détaillée montre que si les processus de collision sont élastiques et si la diffusion amène une distribution aléatoire des porteurs de charge suivant les vitesses, i.e. s'il se réalise une diffusion équiprobable des particules dans toutes les directions, alors, les processus de diffusion peuvent être décrits en utilisant le temps de relaxation.

Admettons qu'on peut introduire le temps de relaxation associé au libre parcours du porteur et à sa vitesse par la relation $\tau = \lambda/V_{moy}$. Dans le modèle des électrons libres de Drude on supposait que les électrons entrent en collision avec les carcasses atomiques situées dans les nœuds du réseau. Il fallait s'attendre, alors, que le libre parcours soit comparable avec les distances interatomiques. Or, l'évaluation des libres parcours d'après la conductivité électrique mesurée donne des valeurs dépassant de nombreuses fois ces distances. Ceci témoigne que dans un cristal les collisions d'un électron sont d'une autre nature.

Nous avons montré ci-dessus que dans un cristal un électron de conduction est décrit par l'onde de Bloch. Dans chaque maille d'un cristal la densité moyenne d'une charge $-e\,|\psi|^2$ a la même valeur, du fait que la fonction ψ est périodique de période du réseau. Ceci signifie que tant que dans un cristal la période parfaite se conserve l'onde électronique se propage sans s'amortir. Par conséquent, dans un cristal parfait le libre parcours des électrons de la bande de conduction est infini. La violation de la périodicité parfaite conduit à ce que la fonction de Bloch cesse de satisfaire à l'équation de Schrödinger, i.e. naît la diffusion. Le libre parcours devient fini. Les perturbations de la périodicité peuvent être dues aux impuretés, aux défauts, à la surface du cristal, ainsi qu'aux vibrations thermiques des atomes (les phonons).

Dans un semi-conducteur intrinsèque exempt d'impuretés et de défauts, le temps de relaxation est déterminé par la diffusion des porteurs sur les phonons. Dans la discussion de la loi de Wiedemann-Franz (Ch. 6) nous avons noté que le libre parcours moyen d'un électron est inversement proportionnel à la concentration des phonons [formule (6.103)], qui à son tour, dans le domaine des températures élevées, est proportionnelle à la température. De la sorte

$$\lambda \sim 1/\langle n\rangle \sim 1/T. \qquad (7.161)$$

La vitesse moyenne V des électrons est proportionnelle à $T^{1/2}$. Compte tenu de ce fait on obtient que la mobilité due à la diffusion sur les phonons

$$\mu = \frac{e\lambda_{\text{él}}}{mV} \sim \frac{T^{-1}}{T^{1/2}} \sim T^{-3/2}. \qquad (7.162)$$

Les raisonnements mentionnés sont justifiés pour un gaz électronique non dégénéré. Dans ce cas les électrons de la bande de conduc-

tion sont peu nombreux et participent tous indépendamment l'un de l'autre à la conductivité électrique.

Si le gaz électronique est dégénéré, la contribution à la conductivité est due non pas à tous les électrons, mais rien qu'à ceux qui se situent près du niveau de Fermi. Il faut donc prendre ici comme temps de relaxation

$$\tau_F = \lambda_F / V_F, \tag{7.163}$$

où λ_F est le libre parcours des électrons qui possèdent une énergie voisine de E_F : V_F, leur vitesse. Puisque V_F ne dépend pratiquement pas de la température, on obtient pour la mobilité du gaz électronique dégénéré :

$$\mu \sim T^{-1}\text{const} \sim T^{-1}. \tag{7.164}$$

Compte tenu de (7.162) et (7.164), ainsi que des expressions obtenues ci dessus pour la concentration des porteurs dans les semi-conducteurs non dégénérés (7.157) et dégénérés (7.147), on peut conclure sur la dépendance entre la température et la conductivité électrique des semi-conducteurs intrinsèques. Donc la conductivité électrique des semi-conducteurs intrinsèques non dégénérés croît avec la température d'après une loi exponentielle.

7.12. Conductivité des semi-conducteurs extrinsèques

Si dans un semi-conducteur on a introduit une impureté acceptrice ou donatrice, alors à de basses températures, lorsque l'énergie de l'agitation thermique est insuffisante pour la transition des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction, les por-

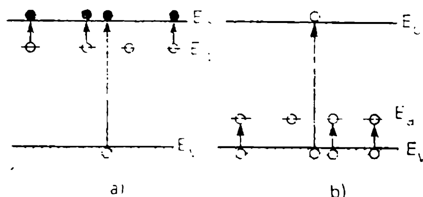


Fig. 7.18. Diagramme énergétique des semi-conducteurs électronique (*a*) et à trous (*b*)

teurs de charge libres peuvent apparaître par suite de l'ionisation des niveaux d'impureté. L'énergie d'ionisation de faibles donneurs ou accepteurs comme on l'a montré plus haut, est négligeable devant la largeur de la bande interdite. C'est pourquoi il est relativement facile pour un électron lié à un atome donneur d'être arraché de cet atome, i.e. qu'il passe du niveau donneur vers la bande de conduction (fig. 7.18, *a*). Plus la température est élevée, plus de donneurs rendent leurs électrons. L'augmentation de la température fait croî-

tre, certes, la probabilité des transitions interbandes. Pourtant, dans le semi-conducteur donné la quantité des électrons dans la bande de conduction dépasse sensiblement la quantité des trous dans la bande de valence. De ce fait la conductivité électrique d'un semi-conducteur contenant les donneurs est électronique. Les électrons sont des porteurs de charge *majoritaires*, les trous, des porteurs *minoritaires*. Un tel semi-conducteur s'appelle *semi-conducteur de type n.*

Dans un semi-conducteur contenant une impureté acceptrice, les électrons font facilement une transition de la bande de valence vers les niveaux accepteurs. Dans la bande de valence se forment alors des trous libres. Leur quantité dépasse sensiblement la quantité des électrons libres formés par transition de la bande de valence dans la bande de conduction. Ce sont donc les trous qui constituent des porteurs majoritaires, et les électrons, des porteurs minoritaires. La conductivité d'un semi-conducteur qui contient une impureté acceptrice a une allure de trou, et en vertu de ce fait le semi-conducteur lui-même s'appelle *semi-conducteur de type p.*

Il est évident que la température en s'élevant fait en fin de compte passer tous les électrons des niveaux donneurs vers la bande de conduction, la montée ultérieure de T entraînant l'augmentation correspondante de la concentration des porteurs intrinsèques. Tant qu'on peut négliger la conductivité intrinsèque, on peut écrire pour la conductivité électrique d'un semi-conducteur de type n:

$$\sigma = en\mu_n, \tag{7.165}$$

et de type p

$$\sigma = ep\mu_p. \tag{7.166}$$

Considérons comment la concentration des porteurs et leur mobilité varient avec la température.

Concentration des porteurs. Supposons que dans un semi-conducteur il y a des donneurs à concentration N_d. En cas d'un semi-conducteur intrinsèque, on peut écrire, d'une façon analogue, la condition de neutralité électrique et déterminer à partir de cette condition la position du niveau de Fermi d'un semi-conducteur extrinsèque. Ainsi, dans le domaine des températures thermodynamiques basses, lorsqu'on peut négliger les processus de transition des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction :

$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{gN_c}{N_d}. \tag{7.167}$$

Ici N_c est la densité efficace des états dans la bande de conduction déterminée par l'expression (7.133) ; g, le *facteur de spin de dégénérescence* du niveau d'impureté. Considérons le sens physique de la

grandeur g. Le nombre total d'états extrinsèques dans la bande interdite est égal au nombre d'atomes d'impureté, i.e. à N_d par volume unité du cristal, puisque chaque atome peut donner à la bande seulement un électron. Pourtant, un électron de la bande de conduction peut être capturé par un niveau donneur libre de deux façons suivant la direction du spin. Par conséquent, le niveau d'impureté est deux fois dégénéré. Cela signifie que l'état neutre de l'impureté donatrice possède un poids statistique deux fois plus grand que l'état ionisé. Dans ce cas $g = 2$. Des raisonnements analogues peuvent être appliqués aux niveaux accepteurs.

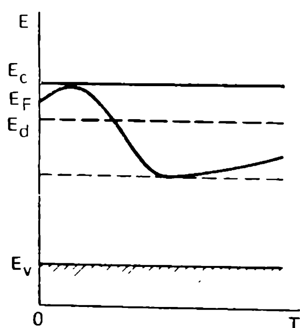


Fig. 7.19. Relation entre le niveau de Fermi et la température dans un conducteur donneur

(7.167) entraîne qu'à $T = 0$ K dans un semi-conducteur contenant une impureté donatrice le niveau de Fermi repose au milieu entre le fond de la bande de conduction et le niveau d'impureté. La dépendance de la température de E_F est due à la dépendance de la température de N_c et au terme k_BT de (7.167). Avec l'augmentation de T dans le domaine de basses températures, lorsque $gN_c < N_d$, le niveau de Fermi s'approche d'abord de la bande de conduction, puis commence à descendre dans la bande interdite. Avec $gN_c = N_d$ on a de nouveau $E_F = (E_c - E_d)/2$. L'augmentation ultérieure de la température conduit à la diminution de E_F (fig. 7.19). Cette diminution conduit à ce que la concentration des électrons augmente avec la croissance de T suivant une loi exponentielle. En effet, en portant (7.167) dans l'expression de la concentration

$$n = N_c e^{\eta},$$

on obtient

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{2k_BT} - \frac{1}{2}\ln\frac{gN_c}{N_d}\right) = \sqrt{\frac{N_c N_d}{g}}\, e^{-\frac{E_c - E_d}{2k_BT}}. \tag{7.168}$$

La concentration progressive des électrons dans la bande de conduction devient comparable à N_d. Dans ce cas l'expression (7.167) de E_F devient inapplicable. L'analyse détaillée montre que là

$$E_F = E_c - k_BT \ln(N_c/N_d), \tag{7.169}$$

et la concentration des électrons

$$n = N_d. \tag{7.170}$$

L'égalité (7.170) signifie que toute l'impureté donatrice est ionisée. Le domaine des températures où la condition (7.170) est observée s'appelle *région d'épuisement d'impureté*. L'ionisation totale de l'impureté survient lorsque E_F devient inférieure à E_d de quelques $k_B T$.

La montée ultérieure de la température provoque l'augmentation de la concentration des électrons du fait de la transition entre les bandes. E_F et n sont alors déterminés par les équations (7.156) et (7.157). La relation résultante entre la concentration des électrons et la température est visualisée sur la figure 7.20. Des relations analogues s'observent pour les trous dans les semi-conducteurs contenant une impureté acceptrice.

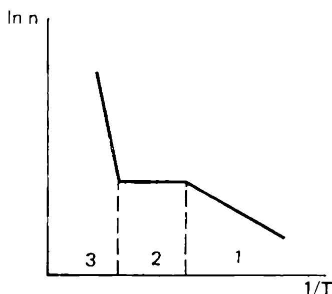


Fig. 7.20. Relation entre la concentration des électrons et la température dans un semi-conducteur donneur:
1, ionisation des impuretés; *2*, domaine d'épuisement; *3*, transitions de la bande de valence dans la bande de conduction

Mobilité. Dans les semi-conducteurs extrinsèques les porteurs de charge sont diffusés non seulement sur les phonons, mais encore sur les atomes ionisés des impuretés. Par exemple, dans un semi-conducteur donateur les électrons libres qui se déplacent dans le voisinage d'un ion d'impureté à charge positive, changent leur trajectoire de la façon représentée sur la figure 7.21. Il est clair que plus la vitesse de l'électron est élevée, plus son écart est petit. Les calculs montrent que la mobilité due à la diffusion sur une impureté ionisée dans le cas du gaz non dégénéré:

$$\mu \sim T^{3/2}, \tag{7.171}$$

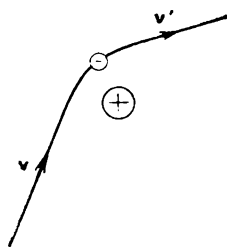


Fig. 7.21. Mécanisme de la diffusion des électrons sur les ions d'impureté

et dans celui du gaz dégénéré elle ne dépend pas de la température.

Le mécanisme de diffusion examiné joue un rôle déterminant dans le domaine de basses températures, lorsque la concentration des phonons est faible. Aux températures élevées domine la diffusion sur les phonons. La figure 7.22 représente la relation entre la mobilité et la température pour un semi-conducteur extrinsèque non dégénéré, qui rend compte aussi bien de la diffusion sur les ions que sur les phonons. Compte tenu de ce qui vient d'être dit, on peut tirer la conclusion sur la dépendance entre la température et la conducti-

vité électrique d'un semi-conducteur extrinsèque. Dans l'intervalle des températures où la concentration des porteurs dépend de la température d'une façon exponentielle, $\sigma(T)$ présente pratiquement aussi une fonction exponentielle, et dans la région d'épuisement de l'impureté l'allure de la courbe $\sigma(T)$ est déterminée par la relation entre la mobilité et la température. La forme typique de

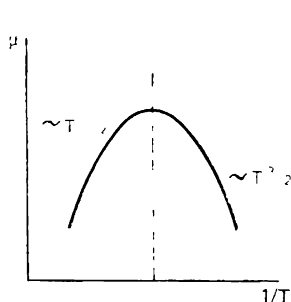


Fig. 7.22. Relation entre la mobilité des porteurs de charge et la température d'un semi-conducteur extrinsèque

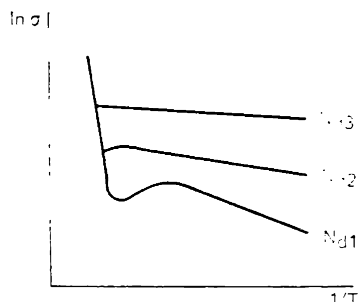


Fig. 7.23. Relation entre la conductivité électrique d'un semi-conducteur extrinsèque non dégénéré et la température ($N_{d1} < N_{d2} < N_{d3}$)

la relation entre la température et la conductivité électrique d'un semi-conducteur non dégénéré est représentée sur la figure 7.23.

L'expérience montre qu'à mesure que la concentration des donneurs (ou des accepteurs) croît, dans le domaine de la conductivité extrinsèque la pente des droites ln σ diminue en fonction de $1/T$. D'après (7.168) cela signifie que l'énergie d'ionisation de l'impureté diminue. A une certaine concentration critique elle s'annule. Pour les éléments de la cinquième colonne, dans le germanium cette concentration critique vaut $3\cdot10^{17}$ cm^{-3}; dans le silicium, $3\cdot10^{18}$ cm^{-3}. Un semi-conducteur où l'énergie d'ionisation de l'impureté s'est annulée est dite souvent *demi-métal*. La concentration des électrons dans ce dernier et la conductivité électrique sont insensibles à la température, sauf la région des températures où commence la conductivité intrinsèque.

Les phénomènes observés sont liés à la formation dans le cas de fortes concentrations des impuretés des *bandes des impuretés*. Lorsque N_d est grande, les fonctions d'onde des électrons liés aux atomes d'impureté se recouvrent. Ceci conduit à la séparation des niveaux d'impureté dans la bande. Avec l'augmentation de la concentration de l'impureté, cette bande s'élargit toujours plus pour fusionner finalement avec la bande de conduction. C'est ainsi que disparaît l'énergie d'ionisation d'une impureté.

Aux basses températures les semi-conducteurs à teneur élevée en impuretés manifestent un mécanisme particulier de conductivité

qui a reçu le nom de *conductivité par impuretés*. Supposons que nous avons un semi-conducteur donneur, à concentration des donneurs telle qu'il se forme une bande d'impureté. Tout semi-conducteur réel comporte également toujours une certaine concentration des accepteurs. C'est pourquoi une partie des électrons passe des niveaux donneurs vers les niveaux accepteurs. Les électrons localisés aux niveaux donneurs obtiennent de cette façon la possibilité de « sauter » sur les niveaux donneurs libres. L'application d'un champ électrique externe conduit à ce que les sauts acquièrent un caractère orienté. Si la température du semi-conducteur monte, alors, dans la bande de conduction commence progressivement dominer la conductivité ordinaire.

7.13. Relation entre la conductivité électrique des métaux et la température

A la différence des semi-conducteurs et des diélectriques, la bande de valence des métaux est remplie d'électrons soit partiellement, soit entièrement, mais elle est recouverte en plus par la bande permise suivante. Les états occupés sont séparés des états libres par le niveau de Fermi. De cette façon, dans les métaux, le niveau de Fermi repose dans la bande permise.

Au chapitre précédent, en discutant la contribution des électrons de conduction à la conductivité thermique et à la chaleur spécifique des métaux il a été établi que dans les métaux le gaz électronique est fortement dégénéré. Puisque dans ce cas la concentration des électrons ne dépend pratiquement pas de la température, la relation entre la température et la conductivité électrique du métal $\sigma = en\mu$ est déterminée par la relation entre la mobilité et T. Aux températures élevées, dans les métaux, tout comme dans les semi-conducteurs, domine la diffusion des électrons sur les phonons. Nous avons montré plus haut que pour le gaz électronique dégénéré la mobilité due à la diffusion sur les phonons est inversement proportionnelle à la température (7.164). Par conséquent, la résistivité du métal ($\rho = 1/\sigma$) croît linéairement avec T. Aux basses températures, lorsque la concentration des phonons devient petite, la mobilité est déterminée par la diffusion sur les impuretés. Dans le cas du gaz électronique dégénéré ce mécanisme de diffusion conduit à une mobilité indépendante de T.

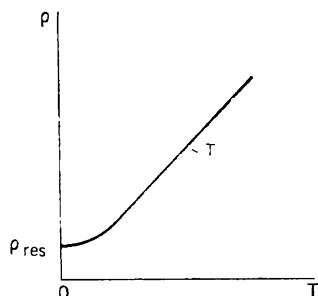


Fig. 7.24. Dépendance entre la résistivité du métal et la température

La figure 7.24 visualise la relation ρ (T) du métal, représentant

la variation de μ en fonction de la température. Dans le domaine de basses températures la résistivité reste constante. La valeur de la résistance résiduelle ρ_0 dépend de la concentration des impuretés dans le métal.

7.14. Propriétés des solides dans les champs électriques intenses

Jusque-là en examinant la conductivité électrique des solides nous admettions que le temps de relaxation τ ne dépend pas du champ électrique. Dans ces conditions, la densité du courant est proportionnelle à l'intensité du champ $\mathbf{j} = \sigma\mathscr{E}$, et la conductivité électrique σ est une grandeur qui ne dépend pas du champ. Cependant d'après l'expérience, l'indépendance de σ par rapport à $\mathscr{E}$ ne s'observe que dans des champs dont l'intensité est inférieure à une certaine valeur critique. Si $\mathscr{E} > \mathscr{E}_{cr}$, la conductivité électrique varie avec la croissance de $\mathscr{E}$, donc, la loi d'Ohm cesse d'être observée. Ceci résulte de la variation soit de la concentration des porteurs de charge, soit de leur mobilité.

Les phénomènes qui provoquent l'écart de la loi d'Ohm peuvent être divisés en deux groupes. On rapporte au premier les phénomènes qui changent le temps de relaxation et, par suite, la mobilité des porteurs. C'est l'*échauffement du gaz électronique* et l'*effet Gann*. Le deuxième groupe, dont font partie l'*ionisation par choc* et l'*effet Zener* provoque la variation de la concentration des porteurs.

Echauffement du gaz électronique. La mobilité des porteurs de charge est déterminée par le temps de relaxation $\tau = \lambda/v$, qui est lié au libre parcours λ et à la vitesse de la particule v. Dans le cas du gaz électronique non dégénéré, la vitesse résultante du mouvement d'un électron se compose de la vitesse de dérive et de la vitesse de l'agitation thermique:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_d + \mathbf{v}_T. \tag{7.172}$$

Dans des champs faibles $v_d \ll v_T$ et la vitesse résultante est aussi déterminée par la vitesse thermique v_T. Elle ne dépend pas de l'intensité du champ, et par suite, la mobilité ne dépend pas non plus de $\mathscr{E}$. Puisque la concentration des électrons ne dépend pas non plus du champ, la conductivité électrique est une grandeur constante.

A mesure que l'intensité du champ $\mathscr{E}$ augmente, la vitesse de dérive augmente elle aussi. Lorsque la vitesse v_d devient comparable à la vitesse thermique, la vitesse résultante commence à dépendre de $\mathscr{E}$. Ceci conduit à la variation de la mobilité et de la conductivité électrique par rapport à $\mathscr{E}$, i.e. à l'écart de la loi d'Ohm.

L'augmentation de la vitesse résultante des électrons dans des champs intenses conduit à l'augmentation de leur énergie, et par

conséquent, à l'élévation de la température du gaz électronique; l'effet donné est appelé donc échauffement du gaz électronique, les *électrons* eux-mêmes étant dans ce cas dits *chauds*.

Notons que l'échauffement du gaz électronique est observé dans les semi-conducteurs et ne l'est pas du tout dans les métaux. La cause en est l'impossibilité de créer dans un métal des champs intenses par suite de la concentration élevée des électrons libres et de l'effet d'écran.

Effet Gann. En 1963 J. Gann en étudiant le comportement de l'arséniure de gallium dans le domaine des champs intenses, a découvert un nouveau phénomène: l'application d'un champ électrique permanent à un cristal produit des oscillations de fréquence de 10^9 ou 10^{10} Hz. Cet effet a été observé par la suite dans le phosphure de gallium, le phosphure d'indium et dans certains autres semi-conducteurs. Il est également associé à la variation de la mobilité des porteurs de charge dans des champs intenses. Pourtant, le mécanisme de la variation de μ est différent de celui décrit plus haut.

De nombreux semi-conducteurs, en particulier l'arséniure de gallium, possède une structure de bandes assez compliquée. Ainsi, la bande de conduction de l'arséniure de gallium, en plus du minimum de E (k) avec $k = 0$, possède un deuxième minimum dans la direction [100] avec $k \approx 0{,}8k_0$, où k_0 est le vecteur d'onde qui correspond à la limite de la zone de Brillouin dans cette direction. La structure de bandes de GaAs est schématisée sur la figure 7.25. Le deuxième minimum (B) se situe plus haut de 0,36 eV que le premier. La courbure de la relation E (k) dans le domaine de ces deux extrema étant différente, les masses effectives des électrons en ces minima sont différentes elles aussi. Dans le domaine du minimum A, $m_A^* = 0{,}07\ m$ (i.e. les électrons sont légers). Dans le domaine du minimum B, $m_B^* \approx 1{,}2\ m$ (i.e. les électrons sont lourds). La mobilité des électrons légers est $\mu_A \approx$ (4000 à 8000) cm²/(V·s); la mobilité des électrons lourds μ_B = (100 à 200) cm²/(V·s).

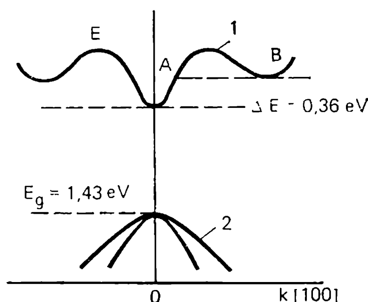


Fig. 7.25. Structure de bandes de l'arséniure de gallium:
1, bande de conduction; *2*, bande de valence

La variation de la mobilité des porteurs dans les champs intenses est due à la transition des électrons du minimum A au minimum B. Dans des champs faibles, les électrons se trouvent en équilibre thermodynamique avec le réseau. Puisque dans les conditions ordinaires l'énergie des électrons est beaucoup inférieure à la distance

(d'après l'échelle des énergies) entre les minima de $k_B T \ll \Delta E$, tous les électrons occupent pratiquement les niveaux dans le minimum A, i.e. $n_A = n_0$. Dans ce cas, la densité du courant

$$\mathbf{j}_1 = en_0\mu_A\mathscr{E}. \tag{7.173}$$

Avec la croissance de l'intensité du champ l'énergie des électrons augmente et pour une certaine valeur critique $\mathscr{E}_{cr}$ devient possible la transition du minimum A vers le minimum B, où la mobilité est sensiblement plus faible. Alors, la densité du courant baisse pour devenir finalement égale à

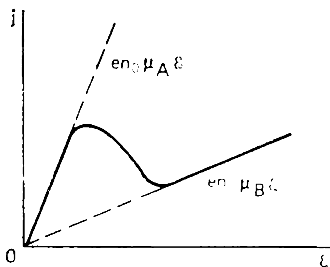


Fig. 7.26. Relation entre la densité du courant et l'intensité du champ électrique dans un semiconducteur à structure de bandes représentée sur la figure 7.25

$$\mathbf{j}_2 = en_0\mu_B\mathscr{E}. \tag{7.173a}$$

Il en résulte l'apparition sur la relation $j(\mathscr{E})$ d'un tronçon de conductivité différentielle négative (fig. 7.26).

Considérons de plus près le mécanisme de l'instabilité électrique qui conduit à des oscillations haute fréquence (HF) du courant. Il est commode de le faire sur l'exemple de l'*expérience de Gunn*. Supposons qu'à un échantillon de semi-conducteur en forme de parallélépipède de longueur L on applique une tension extérieure. Si le semi-conducteur est homogène, le champ électrique dans l'échantillon est homogène lui aussi. Cependant, tout cristal réel contient certaines hétérogénéités. La présence d'une hétérogénéité à résistance accrue produit en cet endroit de l'échantillon une intensité du champ électrique élevée. Avec la croissance de l'intensité du champ externe la valeur de $\mathscr{E}_{cr}$ y est atteinte plus tôt que dans l'autre partie de l'échantillon. Il en résulte que dans la région de l'hétérogénéité s'amorcent des transitions du minimum A vers le minimum B, i.e. apparaissent des électrons lourds. Ici la mobilité diminue et la résistance croît encore plus. Il en résulte une intensité accrue du champ à l'endroit de la localisation de l'hétérogénéité et une transition plus intense en minimum B. Au sein de l'échantillon le champ devient brusquement hétérogène. Cette zone à champ électrique intense a été appelée *domaine électrique*.

Un domaine contenant des électrons lourds se déplace sous l'action du champ le long de l'échantillon avec une vitesse relativement basse (la mobilité des électrons lourds étant faible). Les électrons légers se déplacent également dans le champ, et leur vitesse est, naturellement, plus grande. Les électrons qui se déplacent derrière le domaine l'attrapent et forment une région de charge

volumique négative, et ceux qui se déplacent devant, échappent au domaine et forment ainsi une région appauvrie d'électrons, i.e. une région de charge volumique positive (fig. 7.27). Dans quelque temps s'établit un état stationnaire, lorsque la vitesse du mouvement du domaine devient égale à la vitesse du déplacement des électrons hors du domaine. Ceci est dû au champ fortement élevé à l'intérieur du domaine, dont il résulte que la vitesse des électrons croît

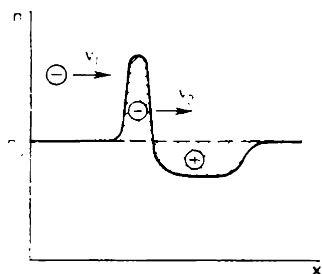


Fig. 7.27. Structure d'un domaine électrique

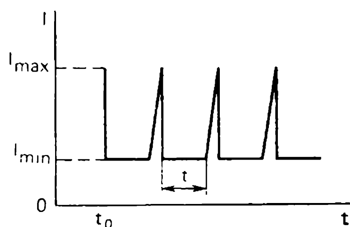


Fig. 7.28. Oscillation du courant dans l'effet de Gann

dans le domaine. Le champ hors du domaine, au contraire, diminue brusquement. C'est pourquoi hors des limites du domaine la vitesse de dérive des électrons diminue. Lorsque le domaine atteint les limites de l'échantillon, il se désagrège.

Soit la tension extérieure appliquée à un échantillon à l'instant t_0. Alors, il apparaît un courant de certaine valeur d'intensité maximale I_{max} (fig. 7.28). Tout de suite il commence la formation d'un domaine sur l'une des hétérogénéités. La marche de ce processus est très rapide, la constante de temps liée à la transition des électrons du minimum A au minimum B étant environ de 10^{-12} s. L'intensité diminue brusquement jusqu'à la valeur I_{min} déterminée par la vitesse du mouvement du domaine. Cette valeur du courant se conserve tant que le domaine ne se désagrège à la limite de l'échantillon. Il est évident que la durée du mouvement du domaine

$$t' = L/v_d, \tag{7.174}$$

où v_d est la vitesse du domaine. L'intensité croît de nouveau jusqu'à I_{max}, il se forme un nouveau domaine et le courant diminue. C'est ainsi que se produisent les oscillations du courant. Leur fréquence est déterminée par la longueur de l'échantillon. Par exemple, avec $L = 50$ μ elle est de 2GHz. La vitesse d'un domaine ne dépend pas du champ externe et constitue 10^5 m/s. Le champ ne fait que modifier l'épaisseur du domaine.

L'effet Gann est appliqué pour créer des générateurs des oscillations à hyperfréquence.

Ionisation par choc. L'augmentation de la conductivité électrique d'un solide dans des champs intenses est liée à la croissance de la concentration des porteurs de charge. Pour les champs dont l'intensité dépasse 10^7 V/m, les électrons de conduction acquièrent une énergie suffisante pour ioniser les atomes. Il en résulte la formation des paires électron-trou accélérées par le champ jusqu'à des énergies élevées, qui peuvent seulement ioniser les atomes. De cette façon la concentration des porteurs libres croît en cascade. Ce processus a été nommé ionisation par choc. Il ne conduit pas au claquage immédiat du matériau, puisque les électrons (et les trous) en diffusant sur les phonons transmettent leur énergie au réseau et peuvent recombiner.

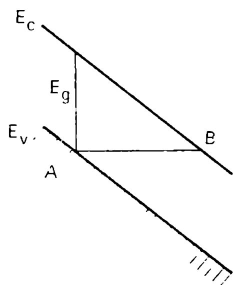


Fig. 7.29. Bandes énergétiques d'un semi-conducteur dans un champ électrique intense

Effet Zener. On l'observe dans des champs très intenses (supérieurs à 10^7 V/m). La croissance de la concentration des porteurs est réalisée dans ce cas par effet tunnel de la transition des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. Pour un semi-conducteur placé dans un champ électrique on observe une inclinaison des bandes énergétiques, d'autant plus grande que l'intensité du champ électrique est plus élevée (fig. 7.29). La transition AB par la bande interdite ne demande aucune dépense d'énergie, elle est réalisée par effet tunnel. La largeur de la barrière AB diminue avec la croissance de l'intensité du champ. Il en résulte une probabilité accrue de la transition par effet tunnel.

7.15. Effet Hall

Les phénomènes cinétiques qui apparaissent dans les solides sous l'action commune des champs électrique et magnétique sont dits *galvanomagnétiques*. Examinons l'un des phénomènes galvanomagnétiques les mieux étudiés qui s'appelle *effet Hall.*

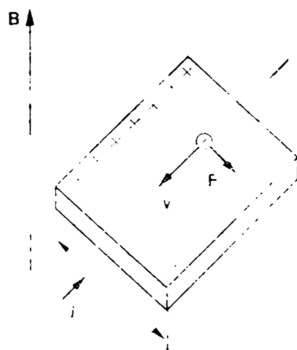


Fig. 7.30. Apparition de la différence de potentiel de Hall

Supposons qu'un échantillon sous forme de barreau rectangulaire parcouru par un courant de densité **j** est placé dans un champ magnétique **B** perpendiculaire au vecteur **j** (fig. 7.30). Supposons encore que les porteurs de charge soient les électrons. Le champ électrique $\mathscr{E}$

accélère l'électron qui acquiert une vitesse de dérive

$$\mathbf{v}_d = \mu\mathscr{E}. \tag{7.175}$$

Une particule se déplaçant à cette vitesse est soumise à la force de Lorentz

$$\mathbf{F} = -e\,[\mathbf{v}_d\mathbf{B}], \tag{7.176}$$

perpendiculaire aux vecteurs $\mathbf{v}_d$ et $\mathbf{B}$. Sous l'action des forces $-e\mathscr{E}$ et $\mathbf{F}$ l'électron se déplace suivant la trajectoire générée par la composition de deux formes de mouvement : déplacement le long de l'échantillon et rotation due à l'action de la force de Lorentz. Une trajectoire de ce type constitue généralement une cycloïde. Un champ magnétique pour lequel le rayon de courbure de la trajectoire est beaucoup plus grand que le libre parcours de l'électron est dit *faible*. Admettons que le champ magnétique soit faible.

Sous l'action de la force de Lorentz les électrons sont déviés vers la surface latérale de l'échantillon ; il en résulte que sur cette surface se crée un excédent de charge négative. Sur le côté opposé apparaît un défaut de charge négative, i.e. un excès de charge positive. La séparation des charges se poursuit tant que la force subie par les électrons de la part du champ électrique apparu $\mathscr{E}_H$ dirigé d'une surface latérale vers l'autre ne compense la force de Lorentz. $\mathscr{E}_H$ a reçu le nom de *champ de Hall*, et le phénomène de l'apparition sous l'action du champ magnétique dans l'échantillon parcouru par un courant, de champ électrique transversal, celui d'effet Hall.

Ainsi, la séparation des charges cesse à la condition :

$$ev_dB - e\mathscr{E}_H = 0. \tag{7.177}$$

On en tire aisément la différence de potentiel V_H entre les faces latérales, appelée *force électromotrice de Hall*. Si b est la largeur de l'échantillon :

$$V_H = \mathscr{E}_H b = v_d Bb. \tag{7.178}$$

En calculant v_d d'après l'expression de la densité du courant

$$j = -env_d, \tag{7.179}$$

et en la portant dans (7.178) on obtient

$$V_H = -\frac{1}{ne}\,jBb = RjBb. \tag{7.180}$$

On voit que V_H est proportionnelle à la densité du courant et à l'induction du champ magnétique. Le coefficient de proportionnalité R porte le nom de *constante de Hall* :

$$R = -1/(ne). \tag{7.181}$$

Si les porteurs de charge sont des trous, alors, comme on l'établit sans peine, la force de Lorentz qui agit sur eux les dévie dans le même sens où s'écartent les électrons. De plus, on a pour la constante de Hall

$$R = 1/(pe). \qquad (7.182)$$

Le produit de la constante de Hall par la conductivité détermine la mobilité des porteurs de charge, appelée *mobilité de Hall*

$$R\sigma = \mu_H. \qquad (7.183)$$

Elle peut différer légèrement de la mobilité calculée d'après la conductivité du fait que le temps de relaxation τ figure dans les théories de l'effet Hall et de la conductivité. d'une façon quelque peu différente. La mesure de l'effet Hall en commun avec les mesures de la conductivité de l'échantillon permet d'obtenir une information sur le signe des porteurs de charge, la concentration des porteurs et leur mobilité.

En 1980 K. von Klietzing, en étudiant l'effet Hall sur un transistor en silicium, a fait une découverte inattendue. Il a établi que dans certaines conditions la résistance de Hall R_H déterminée par le rapport de la tension de Hall V_H à l'intensité I parcourant l'échantillon, devient quantifiée et est traduite dans ces conditions seulement à l'aide d'une combinaison des constantes physiques fondamentales, notamment, constante de Planck, charge de l'électron h/e^2 et nombre entier i:

$$R_H = \frac{h}{ie^2}, \quad (i = 1, 2, 3, \ldots).$$

De cette façon la mesure de l'effet Hall quantique permet de déterminer la constante physique fondamentale: le quotient h/e^2. Cette découverte a valu à K. von Klietzing le prix Nobel 1985.

Pour observer l'effet Hall quantique il faut que le gaz électronique se trouve à l'état bidimensionnel. Qu'est-ce que c'est le gaz électronique bidimensionnel et comment l'obtenir?

Un électron libre peut se déplacer dans une direction quelconque, par exemple le long de n'importe quel axe de coordonnées x, y ou z. Les électrons d'un gaz électronique bidimensionnel se déplacent le long des deux axes, par exemple, x et y, comme des particules libres, alors que le mouvement le long de l'axe z leur est interdit. Donc, le gaz électronique est bidimensionnel dans le sens que le mouvement des électrons dans ce gaz est bidimensionnel.

Un gaz électronique bidimensionnel s'obtient ordinairement à la surface de la jonction d'un semi-conducteur avec un diélectrique. Un diélectrique comporte des charges positives qui créent un champ électrique perpendiculaire à la surface du semi-conducteur. Les élec-

trous du semi-conducteur à charge négative sont attirés vers la jonction du fait que leur énergie y diminue.

Si la largeur du puits de potentiel dans lequel « glissent » les électrons est petite devant la longueur d'onde de de Broglie des électrons, leur spectre énergétique devient discret. C'est précisément l'allure discrète des niveaux énergétiques du gaz électronique bidimensionnel qui est à l'origine de la quantification de l'effet Hall et de ses propriétés fondamentales.

7.16. Influence des niveaux de surface sur les propriétés électriques des solides

Nous avons montré dans ce qui précède que la limitation d'un cristal par une surface aboutit à l'apparition des états localisés dans la bande interdite. Ces niveaux de surface tout comme les niveaux d'impureté et de défaut peuvent intervenir notablement dans les propriétés physiques des solides. Cette influence peut se manifester par les phénomènes suivants.

1. Les niveaux de surface tout comme les niveaux d'impureté ou de défaut peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons. Par conséquent, ils peuvent modifier la concentration des porteurs de charge. Par leur intermédiaire on peut réaliser la recombinaison des porteurs.

2. Une densité élevée des états de surface rend possible la formation d'une bande de surface bidimensionnelle. Si cette bande est partiellement remplie d'électrons, la conductivité superficielle qui doit apparaître est du type métallique. Dans le cas des métaux elle ne peut concurrencer une forte conductivité volumique, mais dans les diélectriques et les semi-conducteurs exécutés surtout sous la forme de films minces, la conductivité de surface peut contribuer notablement à la conductivité totale de l'échantillon.

3. Dans les échantillons polycristallins les bandes de surface peuvent exister à la surface des cristallites. Si les dimensions de ces dernières sont petites, la conductivité de surface peut dominer sur la conductivité volumique.

4. Les niveaux de surface peuvent capturer les électrons et créer une forte charge négative superficielle. Dans la couche sous-jacente de la surface du cristal il se forme un défaut d'électrons, i.e. une charge positive excédentaire. Le champ électrique ainsi apparu peut atteindre 10^7 ou 10^{10} V/m. Il incurve les bandes énergétiques près de la surface du cristal. L'incurvation des bandes modifie le travail de sortie des électrons et plusieurs autres propriétés.

Outre les phénomènes dénombrés, les niveaux de surface peuvent intervenir dans l'absorption de la lumière, les processus d'adsorption de l'atome à la surface des solides, etc.

7.17. Supraconductivité

En 1911, en réalisant des expériences relatives à l'influence exercée par les impuretés sur la résistance résiduelle des métaux, le physicien des Pays-Bas H. Kamerlingh-Onnes a découvert un nouveau phénomène appelé *supraconductivité*. L'étude de la dépendance entre la résistance de mercure et la température lui a permis d'établir qu'à des températures très basses la résistance d'un échantillon disparaît, et ceci d'une façon le plus inattendue. A 4,2 K la résistivité électrique s'annulait brusquement (fig. 7.31). La théorie de la conductivité électrique ci-exposée prédit que dans les échantillons exempts d'impuretés et de défauts à $T \to 0$ K la résistivité doit tendre progressivement vers zéro. Une surprise était également le fait que l'addition des impuretés au mercure ne faisait pas apparaître la résistance résiduelle, i.e. les échantillons passaient également à l'état supraconducteur.

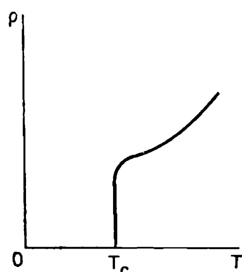


Fig. 7.31. Disparition de la résistance aux températures basses

De nos jours il est établi que la supraconductivité est propre à peu près à la moitié des éléments métalliques, à un grand nombre de combinaisons métalliques, et dans certaines conditions particulières, à plusieurs semi-conducteurs. La *température* T_c, dite *de transition supraconductrice* ou *critique*, à laquelle la résistance de l'échantillon disparaît, varie pour des corps différents des centièmes fractions de K à 20 K environ. Ceci est illustré par le *Tableau* 7.4.

Tableau 7.4

Température de la transition supraconductrice de certains métaux et combinaisons

Métal	T_s, K	Combinaison	T_s, K
Be	0,03	Ti_2Co	3,44
Ti	0,4	La_2In	10,4
Zr	0,75	Nb_3Au	11,5
Mo	0,93	MoN	12,0
In	3,4	NbN	16,0
Sn	3,7	Nb_3Al	17,5
Ta	4,5	Nb_3Sn	18,05
Pb	7,2	$Nb_3(Al_{0,8}Ge_{0,2})$	20,9
Tc	7,7	Nb_3Ge	23,4
Nb	9,3		

La théorie macroscopique de la supraconductivité a été élaborée seulement en 1957, pendant presque 50 ans le phénomène découvert par Kamerlingh-Onnes présentait toujours un mystère. Pendant ce temps on a révélé de nombreuses propriétés des supraconducteurs. Donnons une description sommaire des plus importantes d'entre elles.

Résistivité nulle. A $T < T_s$ la résistivité d'un supraconducteur est nulle. Cela signifie que si l'on fait passer un courant par une spire supraconductrice, puis on débranche cette spire de la source, le courant s'y conserve aussi longtemps que l'on veut. Ainsi, dans une spire supraconductrice le courant n'a pas faibli pendant plus de deux ans jusqu'à ce qu'on ait mis fin à l'expérience.

Structure cristalline. On pourrait supposer que la transition à l'état supraconducteur est liée à certaines modifications de la structure cristalline. Or, l'étude de celle-ci par les méthodes radiographiques a montré qu'avec la baisse de la température du métal au-dessous de T_s la symétrie du réseau, tout comme ses paramètres, ne subit aucun changement. Bien plus, il a été établi que les propriétés d'un solide dépendant des variations du réseau restent également invariables. Par exemple, la température de Debye et la contribution du réseau à la chaleur spécifique sont les mêmes pour les phases normale et supraconductrice. Ceci a justifié donc la conclusion que la supraconductivité n'est liée à aucuns changements de la structure cristalline.

Contribution électronique à la chaleur spécifique. Nous avons montré au Ch. 6 que dans le domaine de basses températures la relation entre la chaleur spécifique et la température d'un métal normal (non supraconducteur) est de la forme

$$c = A\ (T/\theta)^3 + \gamma_{\text{él}} T, \tag{7.184}$$

où le premier terme est la chaleur spécifique du réseau, le deuxième, la chaleur spécifique du gaz électronique.

Le refroidissement d'un supraconducteur conduit premièrement, à ce qu'à $T = T_s$ la chaleur spécifique enregistre un saut sans apparition de chaleur latente. Cela signifie que la transition supraconductrice est une transition de phase d'ordre deux. Deuxièmement, pour $T < T_s$ la relation entre la chaleur spécifique et la température est déterminée par l'expression de la forme:

$$c = A\ (T/\theta)^3 + a\mathrm{e}^{-b/(K_\mathrm{B} T)}. \tag{7.185}$$

La contribution du réseau à la chaleur spécifique reste la même que pour un métal normal, alors que celle du gaz électronique change

sensiblement. Il s'ensuit que la supraconductivité est liée à quelques modifications radicales du comportement des électrons de conduction.

Effet isotopique. En 1950 E. Maxwell et indépendamment de lui C. Reynolds et ses collaborateurs ont établi que les échantillons d'un supraconducteur exécutés à partir des isotopes différents du même élément possèdent des températures critiques différentes. Dans la plupart des cas T_S est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse de l'isotope. L'effet isotopique témoigne que bien que le réseau cristallin ne change pas avec la transition à l'état supraconducteur, il joue un rôle notable dans la modification des propriétés du gaz électronique. La dépendance entre T_S et la masse de l'isotope montre que l'interaction des électrons avec les vibrations du réseau est d'une grande importance pour le phénomène de la supraconductivité. Il n'existe pas d'autres raisons pour la dépendance entre T_S et le nombre de neutrons dans le noyau de l'atome.

Effet Meissner-Oxenfeld. En observant le comportement des supraconducteurs dans un champ magnétique V. Meissner et R. Oxenfeld ont établi que si un échantillon est refroidi dans un champ magnétique jusqu'à une température inférieure à T_S, au point de la transition supraconductrice le champ magnétique est expulsé de l'échantillon. Autrement dit, dans un supraconducteur l'induction magnétique **B** est nulle, i.e. qu'un *supraconducteur est un diamagnétique parfait.*

Notons que ce résultat n'est pas une simple conséquence de la disparition de la résistivité. En effet, d'après la loi d'Ohm $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$, pour la valeur finie de **j** et avec $\rho \to 0$ dans un échantillon le champ électrique **E** doit être nul. Sous cette condition, comme on le voit d'après l'équation de Maxwell

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{E} = -\frac{d\mathbf{B}}{dt},$$

il faut que $d\mathbf{B}/dt = 0$, i.e. quand l'échantillon passe à l'état supraconducteur le flux magnétique ne peut pas changer.

De la sorte, pour un supraconducteur le diamagnétisme parfait, tout comme la résistivité nulle, est une propriété fondamentale.

Propriétés magnétiques. Dans un champ magnétique les supraconducteurs ne se comportent pas tous de la même façon. D'après leurs propriétés magnétiques ils appartiennent aux *supraconducteurs de première et de deuxième espèces.* L'effet Meissner-Oxenfeld s'observe dans les supraconducteurs de première espèce auxquels se rapportent tous les supraconducteurs élémentaires, sauf le niobium. Les supraconducteurs de deuxième espèce (niobium, alliages et combi-

naisons chimiques) ne manifestent pas l'effet Meissner-Oxenfeld. Le champ magnétique y pénètre, mais d'une façon très originale.

La supraconductivité peut être détruite par le champ magnétique d'intensité supérieure à une certaine H_s critique. Cette grandeur dépend de la température:

$$H_s(T) = H_s(0)\,[1 - (T/T_s)^2]. \qquad (7.186)$$

Effets Josephson. En 1962 B. Josephson a prédit les effets de ce qu'on appelle *supraconductivité faible*, à laquelle on a donné le nom d'*effets Josephson*. Ces effets peuvent être *stationnaires* et *non stationnaires*.

L'effet stationnaire consiste en ce qu'une fente entre deux supraconducteurs remplie d'un isolant formant une couche assez mince (1 à 2 nm) peut être parcourue par un courant en l'absence du champ électrique. Cela signifie que les électrons « supraconducteurs » sont susceptibles de passer par effet tunnel à travers les couches isolantes minces.

Si le courant parcourant une telle jonction des supraconducteurs est rendu plus intense, il atteint une certaine valeur maximale pour produire à la jonction une tension électrique V. D'après les prévisions de Josephson, dans ces conditions la jonction doit être le siege d'un courant alternatif haute fréquence de pulsation

$$\omega = 2\,eV/\hbar. \qquad (7.187)$$

C'est l'effet Josephson non stationnaire. Les effets Josephson sont non seulement confirmés expérimentalement, ils sont encore à la base d'une méthode de mesure de la tension très précise. Actuellement il existe des convertisseurs paramétriques de fréquence, des bolomètres et autres appareils dont le fonctionnement est dû à ces effets.

Dans les effets Josephson nous découvrons immédiatement l'une des propriétés fondamentales d'un supraconducteur, le comportement ordonné, cohérent de ses électrons. Une faible liaison (couche de l'isolant) a rendu possible l'association des électrons de deux supraconducteurs en une collectivité quantique unique.

Absorption d'un rayonnement électromagnétique par les supraconducteurs. Dès les années 1930 on a indiqué que l'état supraconducteur peut être détruit à l'aide d'un rayonnement électromagnétique de fréquence correspondante. A cet effet le rayonnement doit être absorbé par le supraconducteur. Les expériences réalisées par la suite ont pleinement confirmé ces hypothèses. Il s'est avéré qu'à $T < T_s$ l'absorption des ondes électromagnétiques apparaît aux fréquences supérieures à 10^{11} Hz. Une « limite d'absorption » analogue est observée dans les supraconducteurs. Là elle est liée à la transition des électrons par la bande interdite (écart énergétique). La présence de la « limite d'absorption » dans les supraconducteurs

témoigne également de l'existence dans leur spectre d'une certaine bande interdite. A la différence des semi-conducteurs, dans les supraconducteurs la largeur de cette bande est négligeable ($\sim 10^{-4}$ eV). Si cette grandeur est exprimée à l'aide de $k_B T$, T doit etre de l'ordre de 1 K. D'après l'ordre de grandeur ceci correspond aux températures critiques de la transition supraconductrice.

La première théorie qui a décrit assez bien les propriétés des supraconducteurs a été proposée en 1935 par F. London et H. London. Les London s'inspiraient du modèle de supraconducteur à deux fluides. Ils admettaient qu'à $T < T_s$ un supraconducteur possède des électrons « supraconducteurs » de concentration n_s (T) et des électrons « normaux » de concentration $n - n_s$ (ici n est la concentration totale des électrons de conduction). La densité n_s des électrons supraconducteurs diminue avec la croissance de T et s'annule avec $T = T_s$. Pour $T \to 0$ K elle tend vers la densité de tous les électrons. Le courant des électrons supraconducteurs parcourt l'échantillon sans résistance.

En complétant les équations de Maxwell, les London ont obtenu les équations du champ électromagnétique d'un tel supraconducteur, qui déterminaient ses propriétés principales: l'absence de la résistance au courant continu et le diamagnétisme parfait. Pourtant, la théorie des London étant phénoménologique, elle ne répondait pas à la question principale: qu'est-ce que les électrons « supraconducteurs »? Elle présentait aussi plusieurs autres défauts qui ont été éliminés par V. Ginzburg et L. Landau.

Pour décrire les propriétés des supraconducteurs la théorie de Ginzburg-Landau recourt à la mécanique quantique. Elle décrit l'ensemble tout entier des électrons supraconducteurs par la fonction d'onde Ψ ($\mathbf{r}$) associée à une coordonnée d'espace. Nous avons noté plus haut que dans un solide en général la fonction d'onde de n électrons est une fonction de n coordonnées Ψ ($\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, . . ., $\mathbf{r}_n$). L'introduction de la fonction Ψ ($\mathbf{r}$) établissait un comportement ordonné, cohérent de tous les électrons supraconducteurs. En effet, si tous les n_s électrons se comportent absolument de la même façon, d'une manière ordonnée, cohérente, alors pour décrire leur comportement suffit la même fonction d'onde que pour décrire le comportement d'un seul électron, i.e. la fonction d'une variable.

Bien que la théorie de Ginzburg-Landau développée par la suite dans les travaux de A. Abrikossov, décrivait de nombreuses propriétés des supraconducteurs, elle n'assurait pas la compréhension du phénomène de la supraconductivité au niveau microscopique.

Ce n'est qu'en 1957 que J. Bardeen, L. Cooper et J. Schrieffer ont rendu publique la théorie qui révélait le mécanisme microscopique de la supraconductivité. Un grand apport à sa création et élaboration est dû à N. Bogoliubov et L. Gorkov. La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer est très compliquée et dans le cadre

du présent ouvrage nous ne donnerons qu'un bref aperçu des idées physiques qui sont à sa base, ainsi que de ses résultats principaux.

Attraction entre les électrons. D'après les propriétés des supraconducteurs mentionnées le phénomène de la supraconductivité est lié à une certaine modification du comportement des électrons de conduction. Dans ces conditions, le réseau cristallin participe activement à la création de l'état supraconducteur (effet isotopique).

L'une des difficultés principales de l'élaboration de la théorie de la supraconductivité consistait en ce qu'il n'était pas clair quelle interaction dans le système d'électrons de conduction amène le comportement ordonné des électrons. Nous savons que dans un métal les électrons de conduction possèdent des énergies valant quelques électrons-volts ($\sim E_F$), alors que $k_BT \approx 10^{-4}$ eV détruit l'état supraconducteur. Aussi, fallait-il trouver une interaction très faible avec la participation du réseau susceptible d'assurer l'ordre dans le système électronique, malgré les grandes pertes en électrons.

L'analyse théorique a montré que cette interaction est l'attraction entre les électrons, réalisée par l'intermédiaire des vibrations du réseau. Comment imaginer une telle interaction ? Dans les nœuds du réseau cristallin d'un métal logent des carcasses atomiques à charge positive. Dans un tel réseau un électron tend à s'attirer des ions positifs. De cette façon, au voisinage de l'électron s'accumulent des charges positives. Il est d'usage de dire que sous l'action de la charge négative d'un électron le réseau est *polarisé*. Le deuxième électron situé peu loin est attiré à la région polarisée et par suite, au premier électron. Certes, il existe également entre les électrons une répulsion coulombienne, mais si l'attraction s'avère plus forte que la répulsion, c'est l'attraction qui devient interaction résultante.

Puisque dans le métal les électrons possèdent des vitesses notables, la polarisation du réseau n'est pas statique. La polarisation produite par le mouvement de l'électron dépend de la vitesse avec laquelle le réseau réagit à l'action polarisante de l'électron. Le temps pendant lequel le réseau des carcasses atomiques peut enregistrer un décalage présente de l'importance. Autrement dit, la polarisabilité du réseau dépend de la fréquence des vibrations propres des atomes.

Pour calculer les forces d'attraction le plus simple est de présenter l'interaction des électrons à l'aide du réseau comme résultat de l'émission par un électron d'un phonon et son absorption par un autre électron.

Considérons un métal à $T = 0$ K. Comment les électrons interagissent-ils par l'intermédiaire des phonons, si à 0 K il n'existe aucuns phonons ?

Supposons qu'un électron de quasi-impulsion $\mathbf{P}_1$ (ou de vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$) se déplace dans un cristal. A un certain instant il excite

la vibration de réseau (i.e. émet un phonon), pour passer lui-même en un autre état de quasi-impulsion $\mathbf{P}'_1$ (ou de vecteur d'onde $\mathbf{k}'_1$). Dans le processus de l'émission d'un phonon par un électron la quasi-impulsion se conserve :

$$\mathbf{P}'_1 = \mathbf{P}'_1 + \mathbf{q}, \tag{7.188}$$

où $\mathbf{q}$ est la quasi-impulsion du phonon. Ce phonon est absorbé presque instantanément par le deuxième électron qui avant l'interaction avait la quasi-impulsion $\mathbf{P}_2$. A la suite de l'absorption du phonon le deuxième électron passe à l'état $\mathbf{P}'_2$. Dans ces conditions

$$\mathbf{P}_2 + \mathbf{q} = \mathbf{P}'_2. \tag{7.189}$$

Ainsi, du fait de l'échange d'un phonon, schématisé sur la figure 7.32, les électrons passent des états $\mathbf{P}_1$ et $\mathbf{P}_2$ ($\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$) aux états $\mathbf{P}'_1$ et $\mathbf{P}'_2$ ($\mathbf{k}'_1$ et $\mathbf{k}'_2$). Les électrons se sont donc diffusés l'un sur l'autre. Alors,

$$\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}'_1 + \mathbf{P}'_2 \text{ ou } \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2. \tag{7.190}$$

Mais la diffusion de deux particules ne peut avoir lieu que si elles interagissent.

Le phonon que les électrons échangent est dit *virtuel*. A la différence d'un phonon réel il est lié à la polarisation du réseau et peut exister seulement lors d'une transition d'un électron à un autre. A l'opposé des phonons réels, les phonons virtuels ne peuvent pas se déplacer dans le réseau indépendamment de ces électrons.

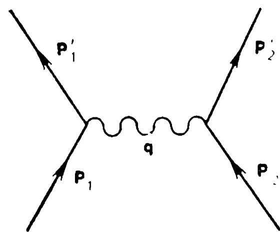


Fig. 7.32. Interaction des électrons par l'intermédiaire d'un phonon

L'effet isotopique indique que les phonons participent à l'apparition de la supraconductivité. Les données du tableau 7.4 témoignent également de la liaison de la supraconductivité avec l'interaction électron-phonon. Plus dans le métal normal l'interaction électron-phonon est forte, plus sa conductivité est faible. Ainsi, le plomb est un mauvais conducteur, mais la forte interaction électron-phonon détermine sa température critique élevée (pour les métaux purs). Les métaux nobles sont de merveilleux conducteurs. Leur interaction électron-phonon est faible. Ils ne passent pas à l'état supraconducteur même aux températures les plus basses atteintes à l'époque actuelle.

Posons maintenant la question, à savoir : les électrons sont-ils tous à s'attirer les uns les autres ? Pour le comprendre, reconsidérons nos électrons. En émettant un phonon, le premier électron passe de l'état $\mathbf{k}_1$ à l'état $\mathbf{k}'_1$. Il est évident que ce dernier doit être libre. En vertu du principe de Pauli ceci est possible seulement au voisinage

de la surface de Fermi qui est une sphère de rayon $\mathbf{k}_F$ dans l'espace **k**. De cette façon l'interaction par l'intermédiaire des phonons peut concerner seulement les électrons qui reposent dans une couche sphérique assez étroite de $2\Delta k$ au voisinage de la surface de Fermi (fig. 7.33). Les autres électrons n'interagissent pas. L'épaisseur $2\Delta k$ de cette couche est déterminée par l'énergie de Debye $\hbar\omega_D$:

$$\Delta k/k_F \sim \hbar\omega_D/E_F,$$

où $E_F = \hbar^2 k_F^2/(2m)$. Pour les électrons dont l'énergie est hors de cet intervalle, le réseau se déplace trop lentement et ne parvient pas à répondre à l'action polarisante de l'électron en mouvement.

Paires de Cooper. Dans un métal normal à $T = 0$ K l'énergie la plus faible est celle de l'état lorsque tous les électrons de l'espace **k** occupent les mailles au sein de la sphère de Fermi. Tous les états hors de cette sphère sont libres. Dans ce cas les électrons n'interagissent pas entre eux, i.e. l'énergie potentielle est nulle.

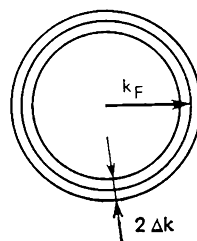


Fig. 7.33. Les seuls électrons qui interagissent par l'intermédiaire des phonons sont situés dans une couche d'épaisseur $2\Delta k$ près de la surface de Fermi

Le remplacement des électrons par un phonon virtuel conduit, comme nous l'avons vu, à leur attraction. Ceci rend possible la formation des paires d'électrons liées. L'énergie d'attraction de ces électrons apporte une contribution négative à l'énergie globale du système, i.e. qu'elle la réduit. Mais pour l'observer il faut assurer la possibilité de la diffusion des électrons de l'état $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ en l'état $(\mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2')$. Cette diffusion s'avère possible si l'état $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ est d'abord rempli, alors que l'état $(\mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2')$ est vide. C'est pourquoi à $T = 0$ K à l'énergie minimale correspond déjà non pas une sphère de Fermi totalement remplie, mais une certaine surface de Fermi « étalée ». Plusieurs mailles de l'espace **k** au-dessus de la surface de Fermi se trouveront remplies, alors que certaines autres sous cette surface seront libres.

L'étude quantique détaillée montre que l'énergie du système diminue le plus lorsque les paires liées sont formées par des électrons aux impulsions de direction opposée et égales et aux spins opposés, i.e. lorsque se forment des paires $\{+\mathbf{k}_\uparrow - \mathbf{k}_\downarrow\}$ nommées *paires de Cooper*.

A la différence des électrons à spin demi-entier, la paire de Cooper est au fond une particule nouvelle à spin nul. Ces particules obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Pour elles l'exclusion de Pauli n'existe pas. Les particules de Bose jouissent d'une propriété remarquable : elles peuvent occuper un état en quantité aussi grande

que l'on veut; et encore, plus en cet état elles sont nombreuses, plus il est difficile pour l'une d'elles d'en sortir. On observe alors ce qu'on appelle *condensation de Bose*.

Puisque toutes les particules d'un condensat ont les mêmes caractéristiques physiques (toutes sont dans le même état), leur comportement peut être décrit par une fonction d'onde d'une variable spatiale. L'écoulement d'un tel condensat est superfluide. En effet, pour une particule de condensat de Bose il n'est pas simple du tout dans ces conditions d'être diffusée sur un défaut quelconque. Les autres particules du condensat s'opposent à cet acte.

De la sorte, la supraconductivité peut être présentée comme une superfluidité des paires de Cooper à charge électrique de $2e$.

L'interaction dont il résulte la formation de paires étant faible, la dimension des paires de Cooper appelée *longueur de cohérence* ξ est très grande. D'après le calcul $\xi \approx 10^2$ nm. Ceci signifie qu'à l'intérieur de la région occupée par une paire se trouvent les centres de nombreux millions de paires. Ainsi, les paires de Cooper ne peuvent pas être représentées comme des particules indépendantes. Le recouvrement formidable des fonctions d'onde des paires renforce l'effet d'appariement. Ainsi, le processus de la formation des paires de Cooper est un effet collectif.

Ecart énergétique. Toutes les paires de Cooper qui se sont formées à $T = 0$ K se sont condensées à un niveau caractéristique de l'état fondamental du supraconducteur. Lors de la formation des paires de Cooper l'énergie du système diminue d'une énergie de liaison des électrons dans une paire, notée généralement $2\Delta_0$. Un électron non apparié qui est une excitation élémentaire dans un supraconducteur, ne peut pas se trouver à ce niveau et doit occuper le premier niveau libre du spectre des excitations élémentaires. Après la rupture de la paire les deux électrons doivent monter aux niveaux des excitations élémentaires ce qui impose une dépense d'énergie supérieure à $2\Delta_0$. Autrement dit, le spectre des excitations élémentaires (des électrons normaux) est séparé du niveau énergétique qui correspond à l'état fondamental du supraconducteur par un écart énergétique $2\Delta_0$. Les calculs d'après la théorie de Bardeen, Cooper, Schrieffer donnent pour la largeur de l'écart à $T = 0$ K

$$2\Delta_0 = 3{,}52 k_B T_s. \tag{7.191}$$

La largeur de l'écart énergétique diminue avec la montée de la température. En effet, pour rompre la paire de Cooper et créer deux excitations élémentaires, il faut dépenser une énergie de 2Δ (la notation Δ_0 concerne le cas $T = 0$ K). Si la température du supraconducteur est différente de zéro et telle que $k_B T \sim 2\Delta$, de nombreuses paires de Cooper se rompent sous l'action de l'intervention thermique. De nombreux états dans l'espace **k** sont alors occupés par des

électrons unitaires ou, comme nous les avons nommés, par des excitations élémentaires. Ces états occupés ne participent déjà plus à la création d'une paire et n'entraînent donc pas la diminution de l'énergie du système. L'énergie du supraconducteur croît. Ces mêmes états ne participent pas maintenant à la formation de l'écart énergétique. Par conséquent, plus il y a de paires rompues, plus il y a d'excitations élémentaires et plus l'écart énergétique est petit. Pour $T = T_s$ il disparaît. La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer prédit qu'au voisinage de la température critique l'écart énergétique diminue avec la croissance de T d'après la loi

$$\Delta (T) = 1{,}74\Delta_0 (1 - T/T_s)^{1/2}. \qquad (7.192)$$

L'existence de l'écart énergétique explique de nombreuses propriétés des supraconducteurs, y compris l'effet Meissner-Oxenfeld.

La compréhension du phénomène de la supraconductivité au niveau microscopique a abouti à ce que de nos jours les supraconducteurs de l'objet exotique des recherches physiques qu'ils étaient sont devenus des matériaux utilisés pratiquement. Sur leur base on fabrique des aimants supraconducteurs qui permettent d'obtenir des champs jusqu'à $6 \cdot 10^6$ A/m, des câbles qui permettent de transmettre sans pertes de grands flux d'énergie. Les supraconducteurs présentent un intérêt toujours plus grand pour les spécialistes de micro-électronique. Là les efforts sont surtout portés sur la conception des appareils fonctionnant d'après les principes des effets Josephson. On poursuit des travaux intenses pour l'utilisation des supraconducteurs dans les éléments logiques et les mémoires des ordinateurs.

CHAPITRE 8

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DIÉLECTRIQUES

De toute la variété des propriétés physiques, les plus importantes qui caractérisent un matériau comme diélectrique sont les propriétés électriques: polarisation, conductivité électrique, pertes diélectriques, etc. Pendant de nombreuses années les diélectriques étaient employés seulement comme isolants. C'est pourquoi ils présentaient le plus grand intérêt en raison de leur faible conductivité électrique et des pertes diélectriques, de la rigidité électrique élevée. Dans les conditions actuelles les diélectriques ne sont pas utilisés seulement comme éléments passifs de divers schémas électriques. Ils permettent de transformer l'énergie mécanique et thermique en énergie électrique (les piézoélectriques et les pyroélectriques). Plusieurs diélectriques trouvent une application dans la détection, l'amplification, la modulation des signaux électriques et optiques. A cet effet un rôle important revient aux propriétés telles que l'effet photoélectrique, les phénomènes électro-optiques et galvanomagnétiques.

8.1. Conductivité électrique

Nous avons noté au chapitre précédent qu'aux diélectriques se rapportent les solides dont la largeur de la bande interdite dépasse 2 à 3 eV. Il est clair qu'à la température ordinaire et plus basse pour ces matériaux il n'existe pas de passage des électrons de la bande de valence dans celle de conduction, i.e. que dans ces matériaux la concentration des porteurs libres est exceptionnellement faible. Il en résulte que dans les conditions indiquées, à la différence des semi-conducteurs à bandes étroites, la conductivité intrinsèque des diélectriques est négligeable.

En même temps, dans les diélectriques en présence des atomes d'impureté des porteurs de charge libres peuvent apparaître par suite de l'activation thermique des niveaux d'impureté. Il s'ensuit qu'à des températures normales et basses la conductivité des diélectriques s'assimile à celle des impuretés. Tout comme dans les semi-conducteurs, les porteurs de charge peuvent ici être des électrons

et des trous. Si l'impureté possède un caractère donneur les porteurs de charge majoritaires sont les électrons, et minoritaires, les trous. Par analogie avec un semi-conducteur, un tel diélectrique est dit *électronique* ou de type n. Mais si l'impureté est acceptrice, les porteurs majoritaires sont les trous. Dans ce cas le diélectrique est dit *à trou* ou du *type p*.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un diélectrique les porteurs libres commencent à s'accélérer et de cette façon apparaît la conductivité électrique. D'après la nature des porteurs de charge (électron ou trou), dans le cas général le mécanisme considéré de la conductivité électrique est dit *électronique*. Il est évident que par suite de la faible concentration des électrons (des trous), la conductivité électrique des diélectriques est négligeable. Pour des matériaux différents elle varie de 10^{-10} à $10^{-22} \Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$. Il faut noter que le mécanisme de génération peut être non seulement thermique. Dans un diélectrique les électrons de conduction peuvent apparaître du fait de l'irradiation par la lumière de longueur d'onde correspondante, par les particules rapides, sous l'action des champs intenses.

Si la conductivité électronique d'un diélectrique est d'une allure intrinsèque, ce qui est possible à des températures élevées, alors, tout comme dans le cas des semi-conducteurs,

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p. \tag{8.1}$$

Ici comme auparavant n t p sont les concentrations des électrons et des trous, alors que μ_n et μ_p, les mobilités de ces porteurs. Dans le cas d'une conductivité d'impureté la contribution à la conductivité est due seulement à une sorte de porteurs.

La dépendance entre la conductivité électronique et la température des diélectriques est assez bien décrite par l'expression

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-\Delta E/(k_B T)]. \tag{8.2}$$

La relation exponentielle $\sigma (T)$ est une conséquence de la concentration des porteurs, qui varie suivant la température d'après la loi exponentielle

$$n = 2 (2\pi m^* h^{-2} k_B T)^{3/2} \exp [-\Delta E/(k_B T)] \tag{8.3}$$

(ici ΔE est la largeur de la bande interdite), alors que la mobilité varie très lentement. Si la diffusion des porteurs domine sur les vibrations acoustiques du réseau, alors, tout comme dans les semi-conducteurs,

$$\mu = aT^{-3/2}. \tag{8.4}$$

Pourtant, à la différence des semi-conducteurs, dans de nombreux diélectriques la mobilité des électrons et des trous est extrêmement faible, des centaines, et même des milliers de fois plus faible que dans

les semi-conducteurs. Les valeurs de mobilité aussi basses sont dues au fait que dans ces matériaux les électrons se trouvent à l'état lié en formant des quasi-particules, les *polarons*.

Ainsi, outre le mécanisme électronique de la conductivité, les diélectriques peuvent donner lieu à un autre mécanisme de transport de la charge, dit *polaronique*.

La *conductivité polaronique* apparaît lorsque la liaison des électrons et des trous avec le réseau cristallin est très forte. La concentration des porteurs de charge libres étant faible, dans un diélectrique peut exister un champ électrique qui provoque le déplacement des charges liées (la polarisation). Dans plusieurs cas les électrons de conduction polarisent par leur champ la région voisine du diélectrique et s'y localisent. Cette région du réseau perturbé avec l'électron (ou le trou) qui s'y trouve et qui provoque la perturbation, a justement reçu le nom de polaron. Sous l'action du champ électrique l'électron se déplace avec la région polarisée, i.e. qu'on observe le mouvement du polaron. La conductivité polaronique est caractéristique des cristaux ioniques, où l'interaction coulombienne entre les électrons et les ions constitutifs de la structure cristalline est particulièrement forte. Puisque dans ce cas les électrons de conduction s'avèrent à l'état lié, leur masse effective dépasse des milliers de fois les valeurs de m^* caractéristiques des métaux et des semi-conducteurs. Respectivement, la mobilité des porteurs est des milliers de fois plus faible que dans les métaux et les semi-conducteurs.

Suivant la force de l'interaction électron-phonon il peut se former des *polarons de grand rayon* ou des *polarons de petit rayon*. Si la région de perturbation autour de l'électron est bien plus grande que a, paramètre de la maille élémentaire, on dit que le polaron est de grand rayon. Celui-ci se forme lorsque l'interaction électron-phonon est faible. Les perturbations du réseau ne sont alors pas très grandes et les conditions du déplacement des électrons (des trous) ne se distinguent pas fortement des conditions du mouvement des porteurs libres. Pourtant, lorsqu'un électron se déplace, toute la région perturbée se déplace avec lui. Ceci entraîne une diminution notable (de dizaines de fois) de la mobilité. La mobilité d'un polaron de grand rayon est déterminée par l'expression

$$\mu_{\mathrm{pgr}} = \frac{e\gamma}{2m^*\omega_0}\left(\exp\frac{\hbar\omega_0}{k_{\mathrm{B}}T} - 1\right), \qquad (8.5)$$

où γ est une *constante* dite *de liaison* ; m^*, la masse effective du polaron ; ω_0, la pulsation des phonons optiques. On voit qu'avec la montée de la température, la mobilité diminue suivant une loi exponentielle et non pas suivant une loi de puissance, comme dans le cas des électrons de conduction.

Pour une forte interaction électron-phonon la région des perturbations peut être commensurable avec le paramètre a. Ce cas corres-

pond à la formation d'un polaron de petit rayon. Par suite de la forte interaction de l'électron avec le réseau, un polaron de petit rayon est très stable. Les fluctuations thermiques le déplacent dans le cristal par « sauts » d'une position à l'autre. Si on applique un champ électrique au diélectrique, les sauts du polaron de petit rayon deviennent orientés, on voit apparaître une *conductivité par sauts.* La mobilité des polarons de petit rayon est très faible. Sa dépendance de la température est décrite par l'expression :

$$\mu_{\text{ppr}} = \frac{ea^2\omega_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \tag{8.6}$$

où e est la charge d'un électron ; a, la constante du réseau ; ω_0, la pulsation des phonons optiques ; ΔE, l'énergie d'activation du « saut ».

Si on applique de faibles champs électriques au diélectrique (dans le domaine d'observation de la loi d'Ohm), ils ne peuvent changer ni la concentration ni la mobilité des porteurs de charge. Aussi, les valeurs de n et μ restent très basses, et l'apport de la conductivité électronique est négligeable. Dans des champs électriques forts la situation change brutalement. L'énergie du champ électrique peut être suffisante pour que le champ libère les électrons ou les trous de leur état lié. Il en résulte une augmentation de la mobilité des porteurs de charge. D'autre part, l'ionisation de choc augmente aussi brusquement la concentration des électrons libérés dans la bande de conduction (ou des trous dans la bande de valence). Tout ceci conduit à la croissance de la conductivité électronique.

Dans certains diélectriques la *conductivité ionique* sous laquelle le courant est transporté par des ions positifs (cations) ou négatifs (anions), est dominante. Un champ électrique permanent est alors le siège non seulement du transport de la charge, mais encore du transport de la matière. Les anions se déplacent vers l'anode, les cations, vers la cathode. La concentration des porteurs de charge dans le volume du diélectrique allant dans ce cas en diminuant progressivement, la valeur du courant ionique dépend du temps.

Dans les diélectriques solides le courant ionique est transporté par des ions faiblement liés. Supposons que leur concentration soit n_0. Le déplacement d'un ion d'une position d'équilibre à l'autre ne peut avoir lieu que lorsque seront surmontées les forces qui le lient aux particules voisines. Autrement dit, un ion doit surmonter la barrière énergétique E_0. La probabilité d'une telle transition dans l'agitation thermique chaotique est proportionnelle au facteur de Boltzmann: $\exp\,[-E_0/(k_B T)]$.

Si on applique un champ électrique à un diélectrique, alors apparaît une certaine quantité d'ions qui surmontent les barrières, surtout dans la direction du champ. C'est eux précisément qui conditionnent la conductivité ionique. Les calculs montrent que dans

ce cas

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \delta^2 \nu}{6k_B T} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \tag{8.7}$$

où δ est la distance à laquelle saute un ion.

Souvent aux basses températures la conductivité ionique d'un diélectrique est due aux impuretés, et aux températures élevées elle est en fonction du déplacement des ions majoritaires du matériau. Dans ce cas la relation σ (*T*) est décrite par l'expression de la forme

$$\sigma = A_1 \exp[-E_1/(k_B T)] + A_2 \exp[-E_2/(k_B T)]. \tag{8.8}$$

Ces derniers temps, l'attention des chercheurs a été attirée tout spécialement par une classe particulière des solides possédant une conductivité ionique anomalement élevée (jusqu'à $\sim 1\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$). Ces matériaux ont été nommés *conducteurs superioniques*. Leur conductivité est proche, d'après l'ordre de grandeur, de la conductivité des fusions et des solutions concentrées des électrolytes. C'est pourquoi les conducteurs superioniques s'appellent également *électrolytes solides*. L'un des électrolytes les mieux étudiés est Ag_4RbI_5.

La conductivité ionique anomalement élevée apparaît à une certaine température T_{cr}, caractéristique pour chaque matériau. Ce renforcement de la conductivité est dû en définitive à la mise en désordre par saut (« fusion ») du sous-réseau formé par l'une des sortes d'ions. L'autre sous-réseau, la structure volumique, fermée par une autre sorte ou sortes d'ions conserve dans ces conditions la « rigidité » et assure par là même la résistance mécanique du cristal en tant qu'un tout.

De cette façon les cristaux superioniques peuvent se trouver dans deux phases qualitativement différentes. A $T < T_{cr}$ ils se comportent d'une façon analogue aux cristaux ioniques ordinaires (*phase diélectrique*), et à $T > T_{cr}$, ils passent à un état particulier, superionique (*phase électrolytique*).

L'un des domaines d'application des électrolytes solides est leur utilisation dans les batteries prévues pour le service dans des conditions cosmiques.

8.2. Polarisation des diélectriques. Caractéristiques principales

Déjà dans ses expériences Faraday a établi que lorsqu'un diélectrique remplit l'espace entre les plaques d'un condensateur, la capacité de ce dernier augmente de ε fois. La valeur de ε, grandeur appelée *permittivité*, dépend seulement des propriétés du diélectrique. La capacité *C* d'un condensateur est liée à la charge *Q* sur ses plaques et à la différence de potentiel *V* par la relation

$$C = Q/V. \tag{8.9}$$

De cette façon l'augmentation de la capacité sur les électrodes sous une charge constante signifie que la différence de potentiel diminue. (On suppose que le condensateur n'est pas couplé à la source de courant et la conductivité électrique du diélectrique est nulle, de sorte que les charges ne s'écoulent pas.) Il faut en conclure qu'à l'intérieur du condensateur le champ électrique soit devenu plus faible, bien que sur les plaques la charge n'ait pas changé. La diminution de l'intensité du champ peut être expliquée en admettant que sur l'une surface du diélectrique est induite une charge positive, et sur l'autre, une charge négative. Les charges neutralisent une partie de la charge totale sur l'armature du condensateur, ce qui diminue justement l'intensité du champ dans le diélectrique par rapport au vide (fig. 8.1).

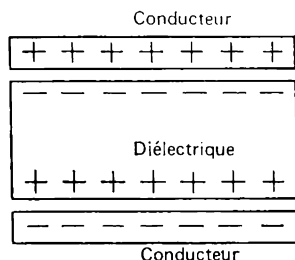


Fig. 8.1. Condensateur plat rempli d'un diélectrique

Quel est le mécanisme de l'apparition des charges superficielles? Nous discuterons en détail de cette question dans ce qui suit, alors que pour le moment nous introduirons certains paramètres macroscopiques caractéristiques de la polarisation d'un diélectrique dans un champ électrique.

Sous l'action d'un champ électrique les particules constitutives d'un diélectrique (atomes, ions, molécules) se transforment en dipôles. Ceci est lié au déplacement dans le sens du champ et dans le sens contraire à celui des charges positives et négatives dont sont constituées ces particules. Les pôles positifs de tous les dipôles s'avèrent déplacés dans la direction du champ, et les pôles négatifs, dans le sens opposé. De cette façon un diélectrique placé dans un champ électrique est le siège où apparaît un *moment électrique* (dipolaire) lié aux moments dipolaires des particules isolées et à leur densité. La grandeur égale au rapport entre le moment électrique du diélectrique et son volume s'appelle *polarisabilité*. Dans le cas général

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i, \tag{8.10}$$

où $\mathbf{p}_i$ sont les moments électriques élémentaires apparus dans le diélectrique sous l'action du champ; N, la densité volumique des dipôles.

Dans les diélectriques isotropes tous les moments dipolaires élémentaires ont la même direction, celle du champ. Dans ce cas la somme vectorielle de (8.10) peut être remplacée par la somme scalaire. Si le déplacement des charges est Δx, alors

$$P = Ne\Delta x. \tag{8.11}$$

De cette façon la polarisabilité peut être calculée, si l'on connaît les valeurs des moments dipolaires élémentaires et la densité des dipôles.

En plus de la polarisabilité on introduit encore les caractéristiques macroscopiques telles que l'intensité **E** du champ électrique dans un diélectrique et l'induction électrique **D**. Les vecteurs **D**, **E** et **P** sont reliés par les relations:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \tag{8.12}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \tag{8.13}$$

Ici ε_0 est la constante électrique ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Pour la plupart des diélectriques, dans des champs faibles et modérés ε ne dépend pas de **E** (du moins dans les champs à intensité jusqu'à 10^6 V/m). Dans ce cas on obtient de (8.12) et (8.13):

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E}. \tag{8.14}$$

La grandeur $\chi = \varepsilon - 1$ s'appelle *susceptibilité diélectrique relative*. Dans les diélectriques isotropes les vecteurs **D**, **E** et **P** ont la même direction, de sorte que χ et ε sont des nombres premiers.

La permittivité diélectrique des cristaux anisotropes est différente dans des directions différentes (par exemple, dans un cristal de titanate de barium à structure tétragonale, dans la direction de l'axe de l'ordre quatre et dans un champ alternatif de fréquence 1 kHz, $\varepsilon = 200$, alors que dans n'importe quelle direction perpendiculaire à cet axe, $\varepsilon = 4000$). L'anisotropie de la permittivité diélectrique est décrite par un tenseur de rang deux ε_{ij}. Ceci s'ensuit de l'équation (8.12), où **D** et **E** sont des vecteurs, i.e. des tenseurs de rang un. En écriture tensorielle cette équation devient

$$\varepsilon_0^{-1} D_i = \varepsilon_{ij} E_j; \; i, j = 1, 2, 3, \tag{8.15}$$

ou sous une forme développée

$$\begin{aligned} \varepsilon_0^{-1} D_1 &= \varepsilon_{11} E_1 + \varepsilon_{12} E_2 + \varepsilon_{13} E_3; \\ \varepsilon_0^{-1} D_2 &= \varepsilon_{21} E_1 + \varepsilon_{22} E_2 + \varepsilon_{23} E_3; \\ \varepsilon_0^{-1} D_3 &= \varepsilon_{31} E_1 + \varepsilon_{32} E_2 + \varepsilon_{33} E_3. \end{aligned} \tag{8.16}$$

Le tenseur ε_{ij} des équations (8.16) compte neuf composantes. Cependant, même pour des cristaux à faible symétrie six seulement des neuf composantes sont indépendantes: le tenseur ε_{ij} est symétrique ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$).

Il est évident que les propriétés macroscopiques des matériaux diélectriques sont dues aux processus microscopiques qui s'y déroulent lors de l'application d'un champ électrique. Quelques-uns de ces processus font apparaître la polarisation: déplacement des couches électroniques des atomes et des ions, déplacement des ions posi-

tifs par rapport aux ions négatifs, orientation dans le champ magnétique des molécules possédant un moment dipolaire constant, etc.

Pour caractériser les diverses formes de polarisation il faut connaître non seulement la nature des particules qui conditionnent son apparition, mais encore les particularités des interactions interatomiques et intermoléculaires. Si les forces qui tendent à remettre les particules déplacées par le champ électrique en position initiale, ont un caractère quasi élastique, la *polarisation* est dite *élastique*. Mais si lors du déplacement dans le champ dû à l'énergie thermique les électrons, les ions ou les dipôles surmontent les barrières potentielles, la polarisation est dite *thermique*. Examinons ces processus de plus près.

8.3. Polarisation élastique électronique

La *polarisation élastique électronique* est la forme de polarisation la plus générale. Elle est observée dans tous les diélectriques, indépendamment de leur état d'agrégation (gaz, liquide, solide) et de leur structure (cristal, corps amorphe). Les atomes dont est composé le diélectrique se transforment sous l'action du champ électrique externe en dipôles électriques, du fait que les couches électroniques et les noyaux se déplacent les uns par rapport aux autres. La masse des noyaux étant de nombreuses fois plus grande que celle des électrons il faut envisager pratiquement le déplacement des électrons. Le temps d'établissement de la polarisation élastique électronique est extrêmement petit: 10^{-16} à 10^{-17} s. De la sorte, la polarisation élastique électronique a le temps de s'établir dans des champs alternatifs de haute fréquence, y compris des fréquences optiques. La période des oscillations lumineuses est de 10^{-14} à 10^{-15} s, de sorte que le retard de la polarisation élastique électronique ne s'observe que dans l'ultraviolet du spectre, où la fréquence des oscillations électromagnétiques est de 10^{16} à 10^{17} Hz.

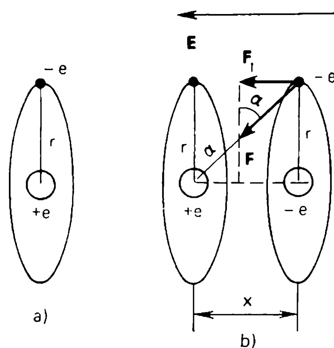


Fig. 8.2. Atome hydrogénoïde: *a*, en l'absence de champ externe; *b*, dans le champ électrique externe

Pour comprendre le mécanisme de la polarisation élastique électronique le plus facile est de considérer l'exemple d'un atome hydrogénoïde. Si le champ externe $E = 0$, le centre de la charge positive dans l'atome se confond avec le centre de la charge négative (fig. 8.2, *a*). Sous l'action du champ électrique la couche électronique se déplace d'une certaine distance, i.e. se déplace le centre

géométrique de la charge négative. Désignons ce déplacement par x (fig. 8.2, b). Un atome se trouve en équilibre, si

$$eE = kx. \tag{8.17}$$

On suppose que la force de restauration F_1 est une force élastique à coefficient d'élasticité k. Le déplacement des centres des charges conduit à la formation du moment dipolaire $P = ex$. Compte tenu qu'en équilibre $x = eE/k$, on a

$$P = \frac{e^2}{k} E. \tag{8.18}$$

Le moment dipolaire induit est proportionnel à l'intensité du champ. Le coefficient de proportionnalité entre P et E, appelé *polarisabilité électronique*, est noté ordinairement α_e. (8.18) entraîne que

$$\alpha_e = e^2/k. \tag{8.19}$$

Plus haut nous avons supposé que la force de restauration est quasi élastique, i.e. $F_1 = kx$. Le fait qu'il en est ainsi pour de faibles déplacements x n'est pas difficile à démontrer sur l'exemple du modèle discuté de l'atome hydrogénoïde. La figure 8.2 montre que la force de restauration F_1 est la projection de la force d'attraction entre le noyau et l'électron sur la direction de l'intensité du champ, donc $F_1 = F \sin \alpha$.
Etant donné que

$$F = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 (r^2 + x^2)}, \quad \sin \alpha = \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}}$$

il vient

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4\pi\varepsilon_0 (r^2 + x^2)^{3/2}}. \tag{8.20}$$

Les champs externes sont bien inférieurs au champ électrique interne d'un atome. Aussi le déplacement x n'est-il pas grand. Pour $x \ll r$ on obtient à partir de (8.20):

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4\pi\varepsilon_0 r^3}, \tag{8.21}$$

la force de restauration est en effet proportionnelle au déplacement. (8.21) entraîne que le coefficient d'élasticité

$$k = F_1/x = e^2/(4\pi\varepsilon_0 r^3). \tag{8.22}$$

En portant l'expression obtenue de k dans (8.19), on trouve

$$\alpha_e = 4\pi\varepsilon_0 r^3. \tag{8.23}$$

On voit que la polarisabilité électronique d'un atome est déterminée par son rayon.

Il est intéressant de comparer les valeurs expérimentales de α_e avec les valeurs calculées d'après la formule (8.23). Considérons,

par exemple, la polarisabilité des atomes de l'argon. La valeur expérimentale de α_e de ce gaz est égale à $1{,}83 \cdot 10^{-40}$ F·m². Le rayon atomique de l'argon $r = 1{,}91 \cdot 10^{-10}$ m. En portant cette valeur dans (8.23) on trouve $\alpha_e = 7 \cdot 10^{-40}$ F·m². La valeur calculée de α_e est, certes, plus grande que celle observée en expérience. Néanmoins le même ordre de ces grandeurs nous autorise à considérer la figure du phénomène de la polarisation électronique comme étant correcte dans ses traits généraux. Un calcul quantique rigoureux donne un résultat qui coïncide avec (8.23) d'après l'ordre de grandeur.

Pour les atomes complexes la formule (8.23) est inapplicable. Pourtant il est clair que leur polarisabilité doit croître fortement avec l'augmentation du rayon des couches électroniques, du fait que dans ces conditions la liaison entre le noyau et l'électron faiblit. Les électrons de valence étant le plus faiblement liés au noyau, leur déplacement sous l'action du champ est donc le plus grand.

Pour de nombreux diélectriques (cristaux ioniques, corps amorphes) il importe de connaître la polarisabilité électronique des ions. La polarisation des ions a à peu près la même allure que celle des atomes. La polarisation la plus faible est propre aux ions dont la couche électronique correspond à celle d'un gaz inerte. Il existe une liaison immédiate entre la polarisabilité d'un ion et le potentiel d'ionisation. La valeur de celui-ci dépend de l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau. Plus cette énergie est élevée, plus l'enveloppe électronique est stable, et plus le potentiel d'ionisation est élevé et la polarisation est faible.

8.4. Polarisation élastique ionique

Sous l'action du champ électrique, les ions positifs des diélectriques à liaison chimique du type ionique se déplacent par rapport aux ions négatifs. La polarisation qui apparaît de cette façon a été nommée *polarisation élastique ionique.* Le temps de son établissement varie ordinairement de 10^{-14} à 10^{-15} s. Cela signifie que la polarisation donnée a le temps de s'établir dans des champs alternatifs, y compris des champs haute fréquence (10^{10} à 10^{11} Hz). En même temps dans le domaine infrarouge du spectre la polarisation ionique enregistre un retard d'établissement. A titre d'exemple le plus simple considérons la polarisation d'une molécule composée de deux ions différents, par exemple de Na^+ et Cl^-. Admettons que la charge soit concentrée au centre de l'ion (fig. 8.3).

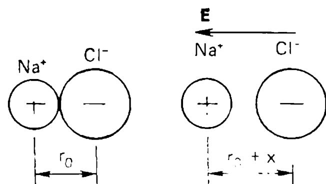


Fig. 8.3. Polarisation ionique d'une molécule du type NaCl

Nous avons montré au Ch. 2 que la relation entre l'énergie d'interaction et la distance peut être exprimée pour les molécules ioniques par la formule:

$$U(r) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{b}{r^n}.$$

L'exposant du potentiel de répulsion de Born varie ordinairement pour des matériaux différents de 7 à 11. Le coefficient b se calcule d'après la condition du minimum d'énergie $\partial U/\partial r|_{r=r_0} = 0$. On en tire

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n}.$$

Si l'on en tient compte, on obtient pour les ions à charge unitaire:

$$U(r) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n r^n} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (8.24)$$

Le champ électrique E est le siège du déplacement des ions. Si le champ est petit, le déplacement x est petit lui aussi. Tout comme dans le cas de la polarisation électronique, dans le système apparaît la force de restauration élastique kx. D'une façon analogue à ce que nous avons dit précédemment, écrivons

$$eE = kx\,;\ ex = \alpha_i E.$$

On en tire pour la *polarisabilité ionique* $\alpha_i = e^2/k$.

Pour rechercher la constante « élastique » k profitons de la relation évidente suivante:

$$U(r_0 + x) - U(r_0) = \int kx\,dx = kx^2/2. \qquad (8.25)$$

En dérivant deux fois le premier et le deuxième membres de (8.25) par rapport à x on obtient

$$k = \frac{\partial^2 U(r_0 + x)}{\partial x^2}. \qquad (8.26)$$

La dérivée seconde s'obtient en utilisant l'expression (8.24) où l'on porte $(r_0 - x)$ au lieu de r. Après la dérivation on obtient

$$k = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}(n-1). \qquad (8.27)$$

Pour déduire la formule (8.27) nous avons tenu compte que $x \ll r_0$. Portons la valeur trouvée de k dans l'expression de la polarisabilité ionique:

$$\alpha_i = \frac{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}{n-1}. \qquad (8.28)$$

Si les ions sont considérés comme des sphères « rigides », alors $r_0 = r_a - r_c$, où r_a et r_c sont les rayons de l'anion et du cation. Ainsi,

$$\alpha_i = \frac{4\pi\varepsilon_0 (r_a - r_c)^3}{n-1}. \qquad (8.29)$$

La polarisabilité ionique d'une molécule est pratiquement déterminée par le cube du rayon d'un ion, et par conséquent d'après l'ordre de grandeur elle est proche de la polarisabilité électronique des atomes et des ions.

8.5. Polarisation élastique dipolaire

Les molécules de nombreux diélectriques possèdent un moment électrique *propre* $\mathbf{P}_0$, i.e. elles constituent des dipôles même en l'absence de champ électrique externe. Dans plusieurs cas, lorsque l'orientation des dipôles change, dans le champ électrique externe apparaissent des forces de restauration élastiques. Il est évident que ceci se produit lorsque la liaison des dipôles est plus ou moins rigide : la polarisation élastique dipolaire a lieu dans des diélectriques solides qui sont des cristaux polaires.

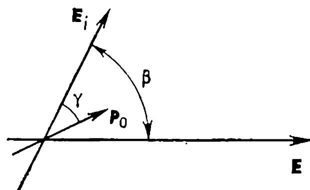


Fig. 8.4. Rotation élastique d'un dipôle $\mathbf{P}_0$ dans le champ électrique externe $\mathbf{E}$

Dans les gaz et les liquides, ainsi que dans certains diélectriques cristallins, les molécules polaires sont désorientées par l'agitation thermique, de sorte que la résultante de la polarisation est nulle. Sous l'action du champ externe, il s'établit une certaine orientation préférentielle des dipôles dans la direction du champ. Puisque dans ce cas l'orientation des dipôles dépend de l'agitation thermique, le mécanisme de polarisation a reçu le nom de *polarisation thermique dipolaire*.

La plus simple molécule polaire est celle de HCl. Ces molécules asymétriques qui se trouvent à l'état gazeux ou liquide ne peuvent participer qu'à la polarisation thermique. En même temps, à $T < 98$ K l'acide chlorhydrique acquiert l'état cristallin et les dipôles forment une structure ordonnée. Cet ordre des dipôles dans un cristal polaire détermine l'existence d'un champ électrique interne.

Le champ électrique externe donne lieu à un écart élastique des moments dipolaires par rapport à l'orientation équipondérale.

Considérons le modèle le plus simple qui permettrait de calculer la polarisabilité de la polarisation élastique dipolaire. Soit le dipôle de moment $\mathbf{P}_0$ orienté par le champ électrique interne $\mathbf{E}_{in}$. Sous l'action du champ externe $\mathbf{E}$ orienté sous un angle β par rapport à $\mathbf{E}_{in}$ le dipôle tourne d'un petit angle γ (fig. 8.4). Avec l'écart du dipôle de la position d'équilibre apparaît une force de restauration

quasi élastique F. Supposons que $E < E_{in}$. Cherchons la polarisabilité en admettant que dans le champ externe la variation du moment électrique du système est proportionnelle à l'intensité du champ où

$$P = \alpha_d E.$$

La rotation du dipôle d'un angle γ change la projection du moment dipolaire sur la direction du champ **E**. Ceci est équivalent à l'apparition du moment dans la direction du champ. La variation de la projection de P se calcule aisément à partir de la figure 8.4 :

$$P = P_0 \cos(\beta - \gamma) - P_0 \cos \beta. \tag{8.30}$$

Récrivons cette expression sous la forme

$$P = P_0 \left(\sin \beta \sin \gamma - 2 \cos \beta \sin^2 \frac{\gamma}{2}\right). \tag{8.31}$$

La grandeur $\sin^2 (\gamma/2)$ peut être négligée devant $\sin \gamma$, du fait qu'en vertu de la condition $E < E_{in}$ l'angle γ est petit. En tenant compte de ceci, la variation du moment dipolaire constitue :

$$P = P_0 \sin \beta \sin \gamma. \tag{8.32}$$

A l'état d'équilibre les moments de rotation et de restauration sont égaux :

$$P_0 E \sin(\beta - \gamma) = P_0 E_{in} \sin \gamma. \tag{8.33}$$

Tirons-en $\sin \gamma$. A cet effet simplifions (8.33). Avec $E < E_{in}$ on a $\sin(\beta - \gamma) \approx \sin \beta$. Donc

$$\sin \gamma = \frac{E}{E_{in}} \sin \beta; \tag{8.34}$$

$$P = P_0 \frac{E}{E_{in}} \sin^2 \beta. \tag{8.35}$$

A titre de caractéristique de la liaison on utilise ordinairement non pas l'intensité du champ interne E_{in}, mais l'énergie du dipôle dans le champ E_{in}

$$U_0 = -P_0 E_{in} \cos \gamma \approx -P_0 E_{in}. \tag{8.36}$$

On en tire $E_{in} = |U_0|/P_0$. En portant cette valeur de E_{in} dans (8.35), on obtient

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \beta}{|U_0|} E. \tag{8.37}$$

Ainsi, la polarisabilité de la polarisation élastique dipolaire

$$\alpha_d = \frac{P_0^2}{|U_0|} \sin^2 \beta. \tag{8.38}$$

On voit que α_d dépend de la direction du champ électrique. Elle est maximale avec $\beta = \pi/2$ et $3\pi/2$, i.e. lorsque $E \perp E_{in}$, et est nulle

lorsque $E \parallel E_{in}$. Donc, la contribution de cette forme de polarisation peut conditionner l'anisotropie de la permittivité diélectrique. La polarisabilité des molécules polaires liées élastiquement dépend également du moment de chaque molécule et de l'énergie U_0 des liaisons intermoléculaires.

8.6. Particularités de la polarisation thermique

La polarisation thermique diffère sensiblement de la polarisation élastique par sa forte dépendance de la température. Il s'ensuit de l'exposé précédent que dans le cas du caractère thermique de la polarisation le moment dipolaire induit par le champ externe est déterminé non seulement par l'intensité du champ électrique, mais encore par l'intensité de l'agitation thermique des particules participant à la polarisation. Ces particules sont les dipôles, les ions et les électrons. Aussi distingue-t-on la *polarisation thermique dipolaire, ionique* et *électronique*.

A la différence de la polarisation élastique, l'établissement de la polarisation thermique est assez lent. L'application du champ électrique externe au diélectrique à l'état d'équilibre thermodynamique conduit à une reconstruction déterminée du système (du diélectrique). Il en résulte après un certain temps appelé *temps de relaxation* un nouvel état polarisé équipondéral. Si on découpe le champ électrique, l'agitation thermique et les déplacements des particules rétablissent dans les « pièges » l'agitation chaotique des dipôles ou la distribution chaotique des électrons et des ions. Après un certain temps l'état polarisé disparaît. L'atténuation de la polarisation avec le temps est décrite par l'expression :

$$P = P_0 \exp(-t/\tau). \tag{8.39}$$

Dans (8.39) figure le paramètre τ, le temps pendant lequel la polarisation devient e fois plus faible par rapport à la valeur initiale. Ceci est justement le temps de relaxation. Il caractérise non seulement la vitesse de la disparition de la polarisation après le découplage du champ, mais encore la vitesse de la croissance de P après son couplage. La polarisation thermique s'appelle parfois *polarisation de relaxation.*

Il faut noter que la polarisation élastique s'établit à une vitesse de nombreuses fois supérieure à la vitesse d'établissement de l'équilibre thermodynamique dans le système.

La plus simple forme de polarisation dépendant de l'agitation thermique des particules est la polarisation due au mouvement des ions isolés à l'intérieur du diélectrique. Considérons donc d'abord les lois principales de la polarisation thermique ionique.

8.7. Polarisation thermique ionique

De nombreux diélectriques possèdent des ions faiblement liés. Ils peuvent se trouver dans les interstices, ou être localisés dans le voisinage des défauts structurels. Sous l'action des fluctuations thermiques les ions peuvent passer de certaines positions d'équilibre en d'autres en surmontant les barrières de potentiel. En l'absence du champ électrique externe ces déplacements sont aléatoires et le

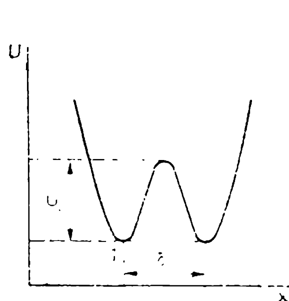


Fig. 8.5. Relation entre l'énergie potentielle d'un ion et la distance pour un champ électrique externe $\mathbf{E} = 0$

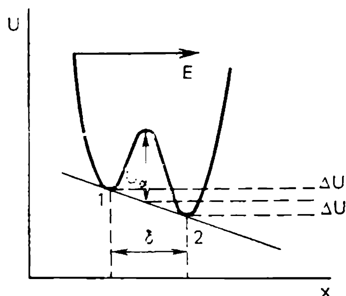


Fig. 8.6. Relation entre l'énergie potentielle d'un ion et la distance en présence d'un champ externe

diélectrique reste non polarisé. Sous l'action du champ le relief potentiel change et un certain déplacement préférentiel des ions apparaît dans les régions des défauts. C'est ce qui produit la polarisation. A la température ordinaire, suivant les particularités de la structure du diélectrique et du type des défauts le temps de relaxation de la polarisation thermique ionique varie de 10^{-8} à 10^{-4} s.

Supposons que le mouvement d'un ion puisse se produire rien que dans une région limitée. Supposons encore que la relation entre l'énergie potentielle et la distance dans cette région ait la forme représentée sur la figure 8.5. Un ion en position d'équilibre *1* peut sauter en une autre position d'équilibre *2* à la distance δ de la première, si à un instant quelconque son énergie dépasse U_0. Puisque la probabilité du passage est égale à $\exp[-U_0/(k_B T)]$, le nombre de particules dans un volume unité qui surmontent la barrière dans la direction de x en 1 s est

$$n = \frac{n_0}{6} \nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \tag{8.40}$$

Ici, n_0 est le nombre total d'ions faiblement liés dans le volume unité ; ν, la fréquence des oscillations d'un ion.

(8.40) est justifiée sans peine. En effet, l'allure chaotique de l'agitation thermique permet de considérer que le long de chacun des trois axes réciproquement perpendiculaires se déplace un tiers des

ions. La moitié d'entre eux, i.e. $n_0/6$, se déplace dans le sens positif de l'axe x. Puisque chaque ion oscillant ν fois par seconde se déplace dans le sens positif de l'axe x, le nombre de « tentatives » de sauter la barrière par unité de temps est égal à $n_0\nu/6$. Toutefois, la barrière n'est pas surmontée par toutes les particules. Pour calculer le nombre de celles qui ont sauté la barrière, il faut multiplier $n_0\nu/6$ par la probabilité du saut $\exp[-U_0/(k_B T)]$.

En l'absence du champ externe, toutes les directions des sauts des ions par la barrière de potentiel sont équiprobables. C'est pourquoi la distribution des ions est uniforme.

L'application du champ externe uniforme le long de l'axe x change la relation $U(x)$. Dans ce champ, avec la distance, l'énergie potentielle d'un ion doit varier linéairement. De cette façon, la courbe $U(x)$ traduit le résultat de la superposition de la relation représentée sur la figure 8.5 et de la droite inclinée (fig. 8.6). La figure 8.6 démontre que la probabilité du saut d'un ion de la position *1* dans la position *2* augmente, alors que la probabilité des sauts opposés diminue. Ceci se produit parce que dans le premier cas la superposition du champ diminue la barrière de potentiel de ΔU, et dans le deuxième cas, l'augmente de ΔU. Si la charge d'un ion est égale à e, alors $\Delta U = eE\delta/2$. Naturellement, le nombre de sauts par temps unité dans la direction $1 \to 2$ est maintenant plus grand que dans le sens opposé. Il en résulte que dans un diélectrique s'établit une distribution asymétrique des charges, il se crée un certain moment dipolaire.

Notons par Δn la diminution du nombre d'ions en position *1* égale à l'augmentation de leur nombre en position *2*. Il est clair que quelque temps après le couplage du champ

$$n_1 = \frac{n_0}{6} - \Delta n; \quad n_2 = \frac{n_0}{6} + \Delta n. \tag{8.41}$$

Chaque ion passé en excès par la barrière crée un moment dipolaire égal à $e\delta$. C'est pourquoi le moment électrique de volume unité (polarisation) est

$$P = \Delta n e\delta. \tag{8.42}$$

La polarisabilité équivalente, i.e. la polarisabilité relative à un ion faiblement lié est

$$\alpha_{iT} = \frac{P}{n_0 E} = \frac{\Delta n}{n_0}\frac{e\delta}{E}. \tag{8.43}$$

Pour le calcul de α_{iT}, il faut trouver la grandeur Δn qui dépend de l'intensité du champ et de la température. Il est clair que

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{dn_1}{dt}.$$

A son tour dn_1/dt est exprimé par l'équation

$$\frac{dn_1}{dt} = - n_1\nu \exp\left(-\frac{U_0-\Delta U}{k_B T}\right) + n_2\nu \exp\left(-\frac{U_0+\Delta U}{k_B T}\right). \quad (8.44)$$

Le premier terme de (8.44) est le nombre de particules ayant quitté la position *1*, le deuxième, leur nombre ayant passé en position *1* à partir de la position *2*. En portant dans (8.44) les valeurs de n_1 et n_2 de (8.41), on obtient

$$\frac{dn_1}{dt} = \nu e^{-\frac{U_0}{k_B T}}\left[\frac{n_0}{6}\left(e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} - e^{\frac{\Delta U}{k_B T}}\right) + \Delta n\left(e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} + e^{\frac{\Delta U}{k_B T}}\right)\right]. \quad (8.45)$$

Considérons le cas des champs électriques faibles, tels que $\Delta U \ll k_B T$. Alors

$$e^{\mp\frac{\Delta U}{k_B T}} \approx 1 \pm \frac{\Delta U}{k_B T} = 1 \pm \frac{e\delta E}{2k_B T}.$$

Compte tenu de cette équation, (8.45) se met sous la forme

$$\frac{dn_1}{dt} = 2\Delta n\nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) - \frac{n_0 e\delta E}{12k_B T} 2\nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad (8.46)$$

Trouver la relation Δn (t) à partir de (8.46) ne présente aucune difficulté, si l'on admet que le champ appliqué à chaque ion est égal au champ macroscopique du diélectrique, et, par conséquent, il ne change pas avec l'établissement de la polarisation. En fait, ce n'est pas le cas, mais pour simplifier nous admettons que E = const et ΔU = const. Cette supposition peut être justifiée par le fait que des calculs plus laborieux conduisent aux mêmes résultats fondamentaux.

Introduisons dans (8.46) la notation

$$2\nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) = \frac{1}{\tau}; \quad \frac{n_0 e\delta E}{12k_B T} = C.$$

La grandeur τ a la dimension du temps, c'est le temps de relaxation. Remplaçons $\frac{dn_1}{dt}$ par $-\frac{d(\Delta n)}{dt}$ pour obtenir

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n - C}{\tau}.$$

Cette équation a pour solution

$$\Delta n = C + B \exp(-t/\tau).$$

La constante d'intégration B se trouve d'après les conditions initiales. Avec $t = 0$, on doit avoir $\Delta n = 0$. On en tire $B = -C$. Ain-

si,

$$\Delta n = \frac{n_0 e\delta}{12k_B T} E\,(1-e^{-t/\tau}). \qquad (8.47)$$

En portant (8.47) dans (8.43), on obtient l'expression de la polarisabilité thermique ionique:

$$\alpha_{iT} = \frac{e^2\delta^2}{12k_B T}(1-e^{-t/\tau}). \qquad (8.48)$$

Si l'action du champ dure longtemps, i.e. si $t \to \infty$, il s'établit une polarisation constante

$$\alpha_{iT} = \frac{e^2\delta}{12k_B T}. \qquad (8.49)$$

La polarisabilité diminue avec l'augmentation de la température du fait que l'agitation thermique entrave la distribution ordonnée des ions.

En conclusion, notons que la polarisabilité thermique équivalente de chaque ion α_T que nous avons trouvée (8.49) se distingue notablement de la polarisabilité ionique lors du déplacement élastique α_i. La grandeur α_i a été déterminée (voir § 8.4) comme coefficient de proportionnalité entre le moment dipolaire et le champ externe, et exprimée par le rapport du carré de la charge d'un ion au coefficient élastique de la liaison. Dans le cas de la polarisation thermique, le moment dipolaire produit par le déplacement de chaque ion est constant et ne dépend pas de l'intensité du champ ($P = e\delta$). La polarisabilité de chaque ion est donc inversement proportionnelle au champ E:

$$\alpha_{iT} = \frac{P}{E} = \frac{e\delta}{E}.$$

Autrement dit, α_{iT} est un coefficient ne dépendant pas de l'intensité du champ. Le moment électrique dipolaire d'un volume unité, apparaissant lors de la polarisation thermique ionique, dépend de E seulement parce que le nombre d'ions qui sautent en excès par la barrière de potentiel dépend de E.

8.8. Polarisation thermique électronique

Les diélectriques solides ayant des défauts de type défini rendent possible la polarisation électronique due à l'agitation thermique. Examinons le mécanisme d'une telle polarisation sur l'exemple du cristal TiO_2 (rutile) contenant des lacunes d'anion. Le modèle bidimensionnel de la structure de TiO_2 à lacune d'anion est représenté sur la figure 8.7.

Dans l'un des nœuds un ion d'oxygène O^{2-} est absent. La charge de l'ion absent est compensée par les trois ions de titane les plus

proches (dans le cas tridimensionnel, on en compte six). Ils deviennent trivalents, i.e. que leur couche externe ne compte qu'un électron « faiblement lié ». On suppose que sous l'action des fluctuations thermiques deux électrons sautent entre les ions de titane les plus proches de la lacune, comme c'est représenté sur la figure 8.7. Dans ces conditions une certaine barrière de potentiel est surmontée.

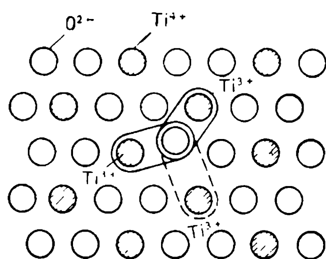


Fig. 8.7. Structure de rutile

Si un champ externe n'est pas appliqué au diélectrique, ces transitions dans les lacunes d'anions différentes ont une allure chaotique et la polarisation n'apparaît pas. L'application d'un champ électrique rend les sauts sensiblement ordonnés. Dans ces conditions, les sauts se produisent dans une direction préférentielle et de cette façon apparaît un moment dipolaire résultant. Le temps de relaxation de la polarisation thermique électronique est assez grand : 10^{-7} à 10^{-2} s.

La polarisation thermique électronique joue un rôle important dans de nombreux diélectriques, en particulier, dans les cristaux alcalino-halogènes. Dans ces derniers, la polarisation est due à l'excitation des centres *F*.

L'apport de la polarisation de la forme envisagée à la valeur de ε peut être très important, même dans le cas d'une concentration de défauts relativement peu élevée. Ceci est dû à la polarisabilité élevée des électrons « faiblement liés » aux défauts.

Si l'on utilise les notions classiques pour le calcul de la polarisation thermique électronique, les résultats seront à peu près les mêmes que dans le cas de la polarisation thermique ionique. Il est clair, pourtant, que pour décrire le mouvement des électrons dans les cristaux il est impossible de négliger les effets quantiques. Il faut tenir compte que dans un cristal la masse effective d'un électron se distingue fortement de la masse d'un électron libre, que dans un solide les électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac, etc. Les calculs précis de la polarisabilité de ces cas sont assez compliqués.

8.9. Polarisation thermique dipolaire

Si un diélectrique comporte des molécules polaires et si la liaison entre elles n'est pas forte, leur rotation sous l'action du champ peut être relativement facile. L'orientation des dipôles dans un champ est entravée par l'agitation thermique. Il en résulte une polarisation dipolaire qui dépend de l'agitation thermique.

Pour la calculer, on peut utiliser l'analogie entre ce mécanisme de polarisation et le mécanisme de la polarisation thermique ioni-

que. La différence réside seulement dans le fait qu'un ion passe d'une position d'équilibre à une autre par un mouvement de translation, alors qu'une molécule polaire, par un mouvement de rotation. Un tel calcul conduit à une relation inversement proportionnelle entre la polarisabilité et la température :

$$\alpha_{dT} = P_0^2/(3\,k_B T), \tag{8.50}$$

où P_0 est le moment dipolaire électrique de la molécule. L'expression (8.50), tout comme (8.49), expression correspondante de la polarisation thermique ionique, est obtenue sous l'hypothèse que le travail du champ est sensiblement inférieur à l'énergie de l'agitation thermique ($\Delta U \ll k_B T$).

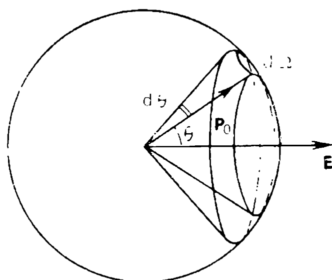


Fig. 8.8. Orientation d'un dipôle dans le champ

Pour de fortes intensités du champ, l'agitation thermique n'entrave presque pas l'orientation des dipôles suivant le champ. Aussi, dans leur majorité écrasante les molécules tournent-elles dans le sens du champ, le moment dipolaire moyen cessant de dépendre de celui-ci. C'est alors que survient la saturation. Un calcul très rapproché de α_{dT}, fondé sur l'analogie avec la polarisation thermique ionique, n'assure pas la résolution du problème de la saturation.

Un calcul plus rigoureux de la polarisation thermique dipolaire a été proposé par Debye. Considérons, selon Debye, un diélectrique contenant N dipôles P_0. Soit un dipôle orienté sous un angle θ par rapport au champ (fig. 8.8). Alors, $P_0 \cos\theta$ est la composante du moment dipolaire de la molécule polaire dans le sens du champ. L'énergie potentielle du dipôle dans un champ électrique

$$U = -P_0 E \cos\theta.$$

La valeur minimale de U est atteinte avec $\theta = 0$. C'est justement pour cette raison que les dipôles tendent à s'orienter dans la direction du champ. Or, l'agitation thermique désoriente les molécules. Le moment dipolaire résultant d'un diélectrique est déterminé par l'équilibre statistique entre l'action du champ qui oriente et l'agitation thermique qui désoriente.

Le moment dipolaire induit par le champ :

$$P = N\langle P\rangle = \alpha_{dT}\, E, \tag{8.51}$$

où $\langle P\rangle$ est le moment électrique moyen de la molécule apparue dans le champ E. Le problème se ramène ainsi au calcul du moment dipolaire moyen de la molécule dans la direction du champ. Si la liaison

entre les dipôles est faible, ils peuvent s'orienter dans le champ d'une façon arbitraire, et l'angle θ peut prendre des valeurs quelconques.

La probabilité pour que le moment dipolaire soit dirigé par rapport au champ sous un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$, i.e. repose à l'intérieur d'un certain angle solide $d\Omega$ (fig. 8.8), est déterminée par le facteur de Boltzmann

$$dw = A_1 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\Omega = A_1 \exp\left(\frac{P_0 E \cos\theta}{k_B T}\right) d\Omega.$$

Ici A_1 est une certaine constante. Sur la figure 8.8 on voit que l'angle volumique $d\Omega$ repose sur l'anneau découpé dans une sphère de rayon r par deux surfaces coniques. La surface de cet anneau est égale à la longueur de sa circonférence $2\pi r \sin\theta$ multipliée par la largeur de l'anneau $r d\theta$, i.e. $dS = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$. Pour $r = 1$, on a $dS = d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$. Donc,

$$dw = A \exp\left(\frac{P_0 E \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta, \tag{8.52}$$

où la nouvelle constante $A = 2\pi A_1$.

En utilisant la définition de la moyenne statistique, écrivons

$$\langle P\rangle = \langle P_0 \cos\theta\rangle = P_0 \frac{\int_0^\pi \cos\theta \, e^{P_0 E \cos\theta/(k_B T)} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{P_0 E \cos\theta/(k_B T)} \sin\theta d\theta}. \tag{8.53}$$

Introduisons la notation $P_0 E/(k_B T) = a$; $\cos\theta = x$. Si l'on en tient compte, (8.53) se ramène à la forme:

$$\langle P\rangle = P_0 \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x \, dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx}. \tag{8.54}$$

Après le calcul des intégrales, on obtient

$$\langle P\rangle = P_0 \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}\right) = P_0 \left(\coth a - \frac{1}{a}\right). \tag{8.55}$$

La fonction $(\coth a - 1/a) = L(a)$ s'appelle *fonction de Langevin*. Cette fonction a été introduite pour la première fois dans la théorie de la susceptibilité paramagnétique. Pour de faibles valeurs de a (dans le domaine des températures pas trop basses et des champs pas trop intenses), $L(a)$ peut être développée en série rapidement convergente: $L(a) = a/3 - a^3/45 + \ldots$ Il en résulte

$$\langle P\rangle = \frac{P_0 a}{3}\left(1 - \frac{a^2}{15} + \ldots\right),$$

ou

$$\langle P\rangle = \frac{P_0^2E}{3k_BT}\left(1 - \frac{P_0^2E^2}{15k_BT} + \ldots\right). \qquad (8.56)$$

Avec $P_0E/(k_B T) \ll 1$, le terme $P_0^2E^2/(15k_BT)$ et tous les termes successifs de la série peuvent ne pas être pris en compte du fait de leur petitesse. Donc,

$$\langle P\rangle = P_0^2E/(3k_BT), \qquad (8.57)$$

pour de faibles champs, le moment dipolaire moyen dans la direction du champ est proportionnel à l'intensité de ce dernier. De la sorte, la polarisabilité des molécules polaires

$$\alpha_{dT} = P_0^2/(3k_BT). \qquad (8.58)$$

Exactement la même expression est obtenue par un calcul plus grossier [voir (8.50)].

En même temps, (8.56) entraîne que dans des champs intenses, lorsque l'énergie potentielle du dipôle dans le champ électrique est comparable à l'énergie thermique $\left(\frac{P_0E}{k_BT} \sim 1\right)$, le moment dipolaire moyen dans la direction du champ n'est déjà plus proportionnel à l'intensité de ce dernier. Avec l'augmentation de l'intensité du champ, $\langle P\rangle$ croît en tendant progressivement vers la saturation.

Pour achever l'examen des diverses formes de polarisation, notons que dans le cas des diélectriques réels son caractère est ordinairement complexe. Elle présente un ensemble de formes de polarisation simples isolées. Dans le cas général, le moment dipolaire résultant d'un volume unité d'un diélectrique (sa polarisabilité)

$$\mathbf{P} = \left(\sum_m n_m\alpha_m\right)\cdot\mathbf{E}, \qquad (8.59)$$

où α_m est la polarisabilité de la m-ième forme de polarisation ; n_m, la concentration des particules qui interviennent dans la m-ième forme de polarisation. Si le diélectrique est le siège de tous les mécanismes de polarisation examinés ci-dessus, $m = 1, 2, \ldots, 6$.

8.10. Relation entre la permittivité du diélectrique et la polarisabilité

D'après le § 8.2, le paramètre macroscopique le plus important d'un diélectrique est la permittivité du diélectrique ε qui est liée à la polarisabilité **P** et l'intensité du champ **E** par la relation

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\,\mathbf{E}. \qquad (8.60)$$

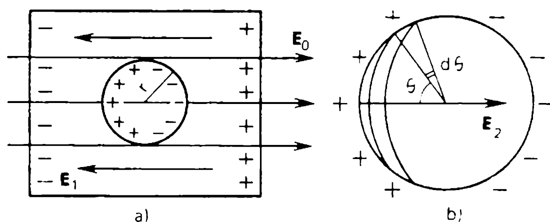
A première vue, il semble que si l'on connaît les mécanismes de polarisation permettant de calculer d'après la formule (8.59) les diverses formes de polarisation, et, par conséquent, la polarisabilité, il

est également facile de calculer ε. Or, il n'est pas toujours simple de le faire. C'est que le champ électrique appliqué à un atome ou une molécule à l'intérieur d'un diélectrique (disons que ce champ est *local* ($\mathbf{E}_{loc}$)) ne coïncide pas avec son champ macroscopique moyen **E**. Chaque molécule (ou atome) se trouve en premier lieu dans le champ d'action d'autres molécules de l'entourage. Ce champ change avec l'application du champ externe du fait de la polarisation des molécules. La méthode de calcul du champ local a été proposée par Lorentz. Cette méthode est applicable aux gaz, aux liquides non polaires et aux cristaux à système de symétrie cubique.

Le champ E_{loc} appliqué à l'intérieur d'un cristal à une molécule quelconque peut être mis sous la forme d'une somme:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3, \tag{8.61}$$

où $\mathbf{E}_0$ est le champ externe: $\mathbf{E}_1$, le champ dit *dépolarisant*, dû aux charges apparues à la surface du diélectrique par suite de la polari-



Sig. 8.9. Calcul du champ local par la méthode de Lorentz

sation de l'échantillon (fig. 8.9, *a*) : $\mathbf{E}_2$ et $\mathbf{E}_3$, les champs dont l'origine sera élucidée ci-dessous. La somme $\mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_1$ est le champ macroscopique **E** d'un diélectrique produit par les charges électriques hors du diélectrique ($\mathbf{E}_0$) et la polarisation de ce dernier ($\mathbf{E}_1$). Puisque le champ $\mathbf{E}_1$ est orienté dans le sens opposé à la polarisabilité, on dit qu'il est dépolarisant. L'intensité du champ **E** peut s'obtenir d'après (8.14):

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 (\varepsilon_0 - 1)}. \tag{8.62}$$

Pour élucider le sens physique de $\mathbf{E}_2$ et $\mathbf{E}_3$, découpons en pensée dans le diélectrique une sphère au centre de laquelle se trouve la molécule que nous avons choisie (fig. 8.9, *a*). Le rayon de la sphère r doit être sensiblement plus grand que la distance entre les molécules. Alors, un diélectrique disposé hors de cette sphère peut être considéré comme un milieu continu. D'autre part, r doit être petit devant les dimensions de l'échantillon. Ces deux conditions sont satisfaites avec un r égal à quelques dizaines de distances interatomiques.

Décrivons l'action des molécules hors de la sphère exercée sur la molécule considérée, par le champ $\mathbf{E}_2$, et à l'intérieur de la sphère, par le champ $\mathbf{E}_3$. L'idée d'introduire une telle sphère, appelée *sphère de Lorentz*, est définie par le fait que le champ intérieur $\mathbf{E}_3$ peut être interprété microscopiquement, alors que le champ $\mathbf{E}_2$ qui intervient du côté de la partie restante de l'échantillon, peut être interprété macroscopiquement.

Calculons le champ $\mathbf{E}_2$. A cet effet supposons que toutes les molécules à l'intérieur de la sphère de Lorentz en sont extraites, sauf celle que nous avons retenue. Puisque le diélectrique est polarisé à la surface de la sphère il y a une certaine charge liée. Le problème se ramène à la recherche du champ électrique créé par la sphère diélectrique polarisée.

Dégageons sur la sphère une surface élémentaire $\mathrm{d}S$ sous la forme d'un anneau situé sous un angle θ à la direction du champ externe (fig. 8.9, *b*). Désignons par $\mathrm{d}q$ la charge à la surface $\mathrm{d}S$. Au centre de la sphère l'intensité du champ produite par la charge $\mathrm{d}q$

$$\mathrm{d}E_2 = \frac{\mathrm{d}q}{3\pi\varepsilon_0 r^2}\cos\theta. \tag{8.63}$$

La charge $\mathrm{d}q$ est égale au produit de la densité de la charge ρ par l'aire de l'anneau, i.e. $\mathrm{d}q = \rho\,\mathrm{d}S$. La densité de la charge sur la sphère $\rho = P\cos\theta$ dépend aussi bien de la polarisation P du diélectrique que de l'angle θ. Du fait que $\mathrm{d}S = 2\pi r^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta$, on obtient $\mathrm{d}q = P\cos\theta\cdot 2\pi r^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta$. En portant l'expression obtenue dans (8.63) et en intégrant sur toute la surface de la sphère de Lorentz :

$$E_2 = \frac{P}{2\varepsilon_0}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{P}{3\varepsilon_0}. \tag{8.64}$$

Le calcul de l'intensité du champ $\mathbf{E}_2$, i.e. du champ créé par les molécules disposées à l'intérieur de la sphère de Lorentz, ne peut se faire sans tenir compte de la structure du diélectrique. Dans le cas des gaz, des fluides non polaires ou des cristaux à structure cubique, on peut admettre que $\mathbf{E}_3 = 0$. En effet, lorsque la distribution des molécules (gaz, fluide non polaire) est chaotique, pour chaque molécule à l'intérieur de la sphère de Lorentz on peut toujours trouver une autre molécule dont l'action sur la molécule retenue compense l'action de cette dernière. Dans les cristaux cette compensation n'est possible que pour des structures à symétrie très prononcée (par exemple, cubique). Ainsi, dans l'approximation de Lorentz, $\mathbf{E}_3 = 0$. Compte tenu de ce qui vient d'être dit

$$E_{\mathrm{loc}} = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon-1)} + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1}\,\frac{P}{3\varepsilon_0}. \tag{8.65}$$

En portant (8.65) dans (8.59) on trouve

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3\varepsilon_0}\sum_m n_m\alpha_m. \qquad (8.66)$$

L'équation (8.66), comme comme l'équation de Clausius-Mossoti, établit la relation entre la permittivité de diélectrique et la polarisabilité. Soulignons encore une fois qu'elle n'est justifiée que pour des structures cristallines dans lesquelles, en vertu de la symétrie, le champ $\mathbf{E}_3 = 0$.

8.11. Dépendance entre la fréquence et la permittivité du diélectrique

Si un diélectrique est placé dans un champ électrique permanent, toutes les formes de polarisation propres au matériau donné ont le temps de se stabiliser. Dans ce cas la contribution à ε provient des mécanismes de polarisation aussi bien rapides que lents. Dans un

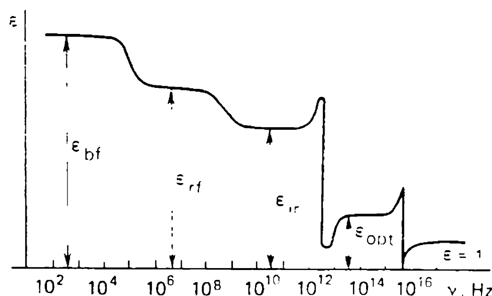


Fig. 8.10. Relation entre ε et la fréquence ν

champ électrique alternatif, avec l'augmentation de la fréquence ν ce sont d'abord les formes de polarisation les plus lentes qui commencent à retarder, puis commencent à retarder les autres formes. La permittivité de diélectrique est ainsi modifiée (ε subit la dispersion).

La forme générale de la relation ε (ν) est visualisée sur la figure 8.10. Dans le domaine de basses fréquences l'apport à ε_{bf} vient de toutes les formes de polarisation, mais pour $\nu \sim 10^4$ à 10^5Hz, diverses formes de polarisation volumique, liées au mouvement et à l'accumulation des particules chargées (électrons, ions) aux interfaces du diélectrique inhomogène, commencent à être interrompues. Dans la plage des fréquences radio de 10^4 à 10^{11} Hz les mécanismes thermiques de polarisation (électronique, ionique et dipolaire) cessent de contribuer à ε_{rf}. Aux fréquences associées au domaine infrarouge du spectre (10^{11} à 10^{15} Hz), le retard est enregistré par la polari-

sation élastique ionique et dipolaire (voir ε_{ir}). Dans les fréquences optiques (10^{15} à 10^{17} Hz) la permittivité du diélectrique ε_{opt} est due seulement à la polarisabilité élastique électronique. Aux fréquences aussi élevées l'inertie ne laisse le temps pour s'établir à aucun autre mécanisme de polarisation. Dans les champs de fréquences supérieures à 10^{17} ou 10^{18} Hz, la polarisation est impossible et $\varepsilon = 1$. Il est clair qu'en étudiant la dépendance entre la permittivité du diélectrique et la fréquence on peut dégager expérimentalement les contributions de différentes formes de polarisabilité. Ainsi, celle de la polarisation élastique électronique peut s'obtenir par la mesure de ε à des fréquences optiques (ε_{opt}). D'après les équations de Maxwell, la réfraction optique d'un matériau $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$, où μ est la permittivité magnétique relative. Aux fréquences optiques, $\mu \approx 1$: donc $\varepsilon_{opt} = n^2$. Ainsi, dans la plage optique des fréquences, on a:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{n_e\alpha_e}{3\varepsilon_0}. \qquad (8.66a)$$

L'équation (8.66a) permet de calculer les polarisabilités électroniques des atomes et des ions.

L'étude de la dépendance entre la permittivité du diélectrique et la fréquence, autrement dit, des spectres diélectriques, donne une information importante sur les propriétés des diélectriques. D'après cette relation, on peut tirer des conclusions qualitatives sur la nature physique et le mécanisme de la polarisation diélectrique, et obtenir des données quantitatives sur la contribution de ces mécanismes.

8.12. Certaines particularités de la polarisation des diélectriques à réseau non centré

Les diélectriques à réseau non centré, en plus des mécanismes de polarisation induite par le champ externe, peuvent être le siège d'une *polarisation forcée*, lorsque le moment dipolaire apparaît sous l'action des contraintes mécaniques (*piézopolarisation*), sous l'action de la variation de la température (*pyropolarisation*) ou sous l'action des rayonnements (*photopolarisation*). Dans certains diélectriques la polarisation peut exister sans aucune intervention (*polarisation spontanée*).

L'apparition de la polarisation dans un diélectrique sous l'action des contraintes mécaniques s'appelle *effet piézoélectrique direct*. En plus de cet effet, il existe encore un effet *piézoélectrique inverse*. Il consiste en ce que lors de l'application d'un champ électrique externe un cristal subit une légère compression ou dilatation. L'effet piézoélectrique est observé dans tous les cristaux à réseau non centré. Sous l'action des contraintes mécaniques les particules chargées se déplacent en faisant ainsi apparaître un moment dipolaire. Le déplacement des particules dans les cristaux centrés ne produit pas

d'état polarisé, la présence du centre de symétrie provoquant la compensation électrique des moments dus au déplacement des particules chargées positives et négatives.

Examinons le mécanisme de la piézopolarisation sur l'exemple du quartz. La figure 8.11 représente une maille hexagonale élémentaire de SiO_2 dans laquelle alternent les ions positifs et négatifs. On voit sans peine qu'en l'absence des contraintes extérieures le moment dipolaire de la maille est nul. Supposons que sous l'action des contraintes mécaniques la maille élémentaire est étendue (fig. 8.11, *b*). Cette déformation fait apparaître le moment dipolaire

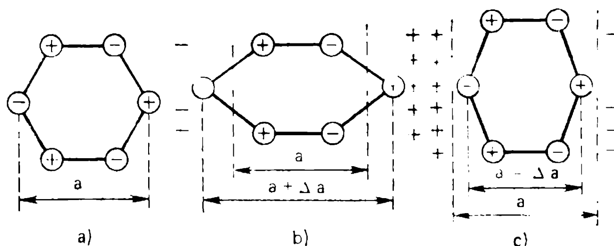


Fig. 8.11. Mécanisme de l'apparition de la piézopolarisation dans le quartz : *a*, maille élémentaire en l'absence des actions extérieures ; *b*, maille étendue ; *c*, maille comprimée

$P = q\Delta a$, où q est la charge des ions ; Δa, la longueur de l'extension de la maille. Sur la figure 8.11, *c* on voit que, lors de la compression de la maille, le signe du moment dipolaire change : $P = -q\Delta a$. Si une contrainte uniaxiale, la traction par exemple, est appliquée à un cristal de quartz le long de l'un des axes d'ordre deux, le moment dipolaire est déterminé par la relation

$$P = d\sigma, \tag{8.67}$$

où d est le *module* dit *piézoélectrique*.

Comme nous l'avons vu au Ch. 4, l'état de contrainte est caractérisé par un tenseur de rang deux à neuf composantes. En même temps, la polarisabilité **P** est un vecteur décrit par trois composantes. Il est établi expérimentalement que lorsqu'une contrainte arbitraire agit sur un cristal à réseau non centré, chaque composante de la polarisabilité P_i est liée linéairement à toutes les composantes du tenseur des contraintes σ_{ij} :

$$P_1 = d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} + d_{121}\sigma_{21} + \\ + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33}. \tag{8.68}$$

Des équations analogues peuvent s'écrire pour P_2 et P_3. Ainsi, sous la forme générale,

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}. \tag{8.69}$$

Ici d_{ijl} est le *tenseur des modules piézoélectriques* (tenseur de rang trois).

Outre le quartz, des propriétés piézoélectriques existent dans les cristaux aussi largement utilisés en technique que le dihydrophosphate de potassium (KH_2PO_4), le dihydrophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$) et les diverses formes des céramiques piézoélectriques. Les piézoélectriques sont utilisés comme sources d'émission puissantes, détecteurs des ultrasons, stabilisateurs de fréquence, filtres électriques de haute et basse fréquences, transformateurs de tension et d'intensité.

La variation de la polarisation d'un cristal sous l'effet de son échauffement ou refroidissement s'appelle *effet pyroélectrique*. Cet effet s'observe seulement dans des cristaux à élément de symétrie particulier: l'*axe polaire*. En présence d'un tel axe il n'y a pas de centre de symétrie. Ainsi, tout pyroélectrique est en même temps un piézoélectrique (mais le contraire n'est pas vrai). L'exemple d'un pyroélectrique peut être donné par la tourmaline.

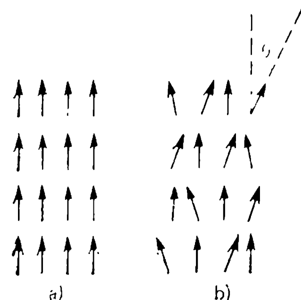


Fig. 8.12. Mécanisme de l'apparition de la pyropolarisation: *a*, à $T = 0$ K; *b*, à $T \neq 0$ K

En l'absence de champ externe la polarisation varie avec la température seulement dans des diélectriques susceptibles d'une polarisation spontanée. La présence de celle-ci signifie que tous les dipôles élémentaires du cristal sont orientés de la même façon (fig. 8.12). Il est clair que ceci ne peut avoir lieu que dans le cas idéalisé à $T = 0$ K. Pour $T > 0$ K les dipôles se désorientent partiellement sous l'action de l'agitation thermique. Il en résulte une atténuation de la polarisation avec la montée de la température. C'est l'*effet pyroélectrique primaire* ou « *vrai* ». On observe également un *effet pyroélectrique secondaire* ou « *faux* ». Il est dû à la dilatation thermique du diélectrique. A mesure que la température monte, les dimensions linéaires du cristal changent, ce qui entraîne une variation de la polarisation.

Les effets pyroélectriques aussi bien primaire que secondaire dépendent linéairement de la température. Dans le cas de l'effet primaire, l'agitation thermique fait s'écarter les dipôles de la direction principale selon un certain angle moyen θ (fig. 8.12, *b*). La polarisation change alors de $\Delta P = P_0 (1 - \cos \theta)$. Pour de faibles θ l'angle d'écartement est proportionnel à $k_B T$. On en tire $\Delta P = P_1 \Delta T$, où P_1 est la grandeur appelée *coefficient pyroélectrique*.

Pour l'effet pyroélectrique secondaire la proportionnalité entre ΔP et ΔT se déduit de la loi linéaire de la dilatation thermique $\Delta l = \alpha \Delta T$ et de l'effet piézoélectrique examiné plus haut.

Si la contribution à la variation de la polarisation est due aux deux effets pyroélectriques, alors

$$\Delta P = (P_1 + P_2)\,\Delta T,$$

où P_2 est le coefficient pyroélectrique qui correspond à l'effet secondaire. L'effet pyroélectrique est largement utilisé en technique. Les pyroélectriques servent à la fabrication des détecteurs thermiques à sensibilité élevée.

Dans certains cristaux à réseaux non centrés la polarisation apparaît ou varie sous l'action des flux lumineux intenses. Ce phénomène a reçu le nom de *photopolarisation*. Celle-ci est assez bien étudiée et trouve une application technique (les cristaux du type niobate de lithium $LiNbO_3$). La largeur de la bande interdite de $LiNbO_3$ est d'environ 3,6 eV. Avec une bande interdite aussi large, la génération des porteurs par la lumière ne peut être assurée que dans le cas de la photoionisation des impuretés. Sous une illumination irrégulière les porteurs de charge des régions éclairées quittent les niveaux d'impureté et, sous l'action du champ électrique interne, se déplacent dans des régions non éclairées, où ils sont capturés par des pièges. De cette façon la charge est redistribuée. Si les porteurs sont des électrons, il se crée dans les secteurs éclairés un excès de charge positive. Il en résulte que dans le cristal apparaît un champ électrique de charge volumique dont la configuration est déterminée par la distribution de l'intensité de la lumière. Ceci peut être utilisé pour l'enregistrement des hologrammes.

L'état polarisé de nombreux diélectriques produit d'une manière quelconque peut être « gelé » de façon qu'il se conserve pendant longtemps sans interventions étrangères après le découplage du champ externe. Ces diélectriques s'appellent *électrets*. L'état électret peut être créé de différentes façons. Aussi existe-t-il des *thermo, photo, électro, magnéto, tribo, mécano* et *radioélectrets*.

On obtient les thermoélectrets de la façon suivante. Un diélectrique est polarisé sous une température élevée dans un fort champ externe, puis il est refroidi dans ce même champ. Ce traitement « gèle » l'état polarisé, puisque avec la diminution de T le temps de relaxation des mécanismes thermiques lents diminue des milliers et des millions de fois $\left(\tau \sim \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)\right)$. L'état polarisé d'un thermoélectret peut se conserver pendant de nombreuses années. Un électret crée dans l'espace environnant un champ électrique permanent, semblable à celui d'un aimant, qui est la source d'un champ magnétique permanent. L'état électret est métastable. Lorsque $E = 0$ l'échauffement d'un thermoélectret entraîne sa dépolarisation.

Les photoélectrets se forment à partir des diélectriques à photoconductivité élevée sous l'action simultanée du champ électrique

et de la lumière. L'état photoélectret peut être supprimé par un fort champ électrique.

Sous l'action simultanée des champs électrique et magnétique, on peut obtenir un magnétoélectret.

Les électro, tribo, mécano et radioélectrets sont obtenus sous l'action d'un seul facteur, respectivement d'un champ électrique intense, du frottement, de la déformation mécanique et du rayonnement radioélectrique.

8.13. Ferroélectriques

Nous avons noté dans ce qui précède que de nombreux cristaux diélectriques donnent lieu à une polarisation spontanée, i.e. que le cristal est polarisé même en l'absence de champ électrique externe. La polarisation spontanée se manifeste dans l'effet pyroélectrique dû au désordre thermique des dipôles. Pour les pyroélectriques linéaires ordinaires la polarisation P diminue avec la croissance de la température. Dans ces conditions, aucun champ électrique, y compris les champs qui déclenchent le claquage, ne peut changer la direction de la polarisation spontanée. Il existe pourtant un grand groupe de diélectriques qui possèdent cette propriété, mais dont la polarisation vérifie une relation non linéaire avec l'intensité du champ et qui sont susceptibles de repolarisation. Les pyroélectriques de cette sorte s'appellent *ferroélectriques*.

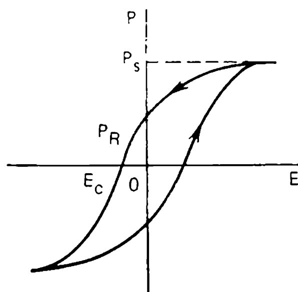


Fig. 8.13. Courbe d'hystérésis d'un ferromagnétique

Les ferroélectriques ou seignetto-électriques doivent leur nom au sel de Seignette $KNaC_4H_4O \cdot 4H_2O$, minéral pour lequel on a observé pour la première fois la non-linéarité de la relation **P** (**E**). L'étude la plus poussée du sel de Seignette a été réalisée dans les années 1930-1934 par I. Kourtchatov et ses collaborateurs. Une grande contribution à l'étude des ferroélectriques a été fournie par les physiciens soviétiques sous la direction de B. Voul. Dans les années 1944-1946 B. Voul et I. Goldman ont découvert un nouveau ferroélectrique, le titanate de barium ($BaTiO_3$). L'exploration des propriétés de ce matériau a notablement contribué à la compréhension de la nature de la ferroélectricité.

La particularité la plus caractéristique des ferroélectriques est le fait que la dépendance entre leur polarisation **P** et le champ **E** a la forme d'une courbe d'hystérésis (fig. 8.13). L'existence de l'hystérésis dans les ferroélectriques est liée à la présence des *domaines ferroélectriques*, régions volumiques dans chacune desquelles les moments dipolaires sont orientés de la même façon, alors que les vecteurs

P des domaines voisins sont orientés dans des directions différentes. De tels domaines ont été découverts expérimentalement dans le titanate de barium.

La naissance des domaines peut être représentée de la façon suivante. L'interaction entre les dipôles voisins conduit à leur mise en ordre dans un cristal. Cette tendance à l'ordre est transmise d'un dipôle à l'autre, de sorte que des régions macroscopiques entières du solide deviennent polarisés dans une direction définie. Pourtant, il est énergétiquement avantageux de former non pas une structure à un domaine, mais une structure à domaines multiples. Un cristal à un domaine crée dans l'espace environnant un champ électrique

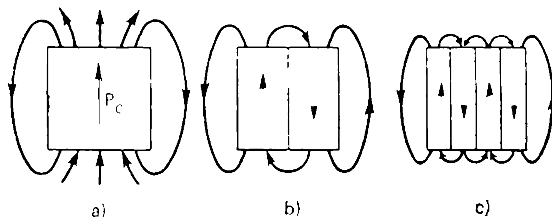


Fig 8.14. Division d'un ferromagnétique en domaines

qui, comme nous l'avons noté, est dit dépolarisant (fig. 8.14, *a*). La figure 8.14, *b* montre que dans un cristal à deux domaines l'énergie du champ dépolarisant est déjà plus faible. La diminution ultérieure de l'énergie de dépolarisation s'observe lors de la formation d'une structure à domaines multiples (fig. 8.14, *c*).

De la sorte, la division d'un ferroélectrique en domaines conduit à la réduction de l'énergie de dépolarisation. En même temps croît l'énergie liée à la formation des *limites des domaines*, couches minces qui séparent les régions à diverses directions de polarisation. La figure 8.14 représente les domaines dont l'angle entre les vecteurs **P** est de 180° (domaines à 180 degrés). Ces angles peuvent également être de 90° ou avoir d'autres valeurs. Les calculs montrent que l'épaisseur de la région qui sépare les domaines à 180 degrés (paroi de domaine) ne dépasse pas quelques dizièmes de nanomètre. L'énergie d'une telle paroi est assez grande ($\sim 10^{-6}$ J cm^{-2}). Le processus de la division en domaines se termine lorsque la diminution de l'énergie du champ dépolarisant devient égale à l'augmentation de l'énergie superficielle des parois de domaine. La polarisation globale d'un cristal ferroélectrique est la somme vectorielle de la polarisation de tous les domaines.

La polarisabilité d'un échantillon macroscopique d'un ferroélectrique dans un champ électrique externe peut changer sous l'action des processus suivants: 1) la polarisation de chaque domaine peut varier en module; 2) les vecteurs de polarisation de chaque domaine

isolé peuvent changer en direction (tourner dans le sens du champ); 3) les domaines orientés le plus avantageusement peuvent augmenter en dimensions au prix des domaines à orientation désavantageuse, on observe que les limites des domaines peuvent se déplacer.

La figure 8.13 montre qu'avec une valeur définie de l'intensité du champ **E** la polarisation atteint la saturation P_s. Si la saturation étant atteinte, l'intensité du champ tombe à zéro, la polarisation P_R qui demeure est dite *résiduelle*. Pour l'annuler il faut appliquer un champ externe de direction opposée. L'intensité de ce champ E_C s'appelle *force coercitive*. La polarisation résiduelle et la force coercitive dépendent aussi bien de la nature du matériau que des facteurs qui influent sur le mouvement des parois de domaine: dimensions des cristallites, impuretés, défauts.

Puisque la dépendance entre la polarisabilité **P** des ferroélectriques et le champ externe **E** est non linéaire, la détermination de leur perméabilité diélectrique n'est pas aussi simple que dans le cas des non-ferroélectriques. ε est alors elle-même fonction de l'intensité du champ. C'est pourquoi pour les ferroélectriques on introduit la notion de *permittivité du diélectrique relative différentielle*

$$\varepsilon_d = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial D}{\partial E}. \tag{8.70}$$

La position spontanée des ferroélectriques dépend fortement de la température. Avec l'augmentation de celle-ci P diminue, et à une certaine température T_C appelée *point ferroélectrique de Curie* elle s'annule. Ainsi, à $T > T_C$ l'agitation thermique détruit l'état ferroélectrique et le ferroélectrique passe à l'état paraélectrique. Dans la région paraélectrique la dépendance entre ε et la température est décrite par la loi de Curie-Weiss

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C}. \tag{8.71}$$

Les valeurs de la température de Curie pour divers ferroélectriques est donnée par le Tableau 8.1. Ce tableau montre que dans le sel de

Tableau 8.1

Température de Curie des ferroélectriques

Matériau	Formule chimique	Température de Curie, T_C
Niobate de lithium	$LiNbO_3$	1500
Niobate de potassium	$KNbO_3$	685
Titanate de barium	$BaTiO_3$	400
Phosphate monopotassique	KH_2PO_4	123
Sel de Seignette	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	297 255

Seignette l'effet ferroélectrique existe dans une région de températures très étroite.

Plusieurs cristaux ioniques possédant une polarisation spontanée n'ont néanmoins pas de moment électrique permanent. Ces cristaux peuvent être envisagés comme un ensemble de deux sous-réseaux polarisés dans des directions opposées. Ils ont reçu le nom d'*antiferroélectriques*. A une certaine *température* dite *antiferroélectrique de Curie*, ils se transforment en paraélectriques.

Tout comme les piézoélectriques, les ferroélectriques sont largement utilisés dans divers dispositifs des techniques électroniques.

8.14. Pertes diélectriques

Par *pertes* on entend la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les diélectriques. Puisque les diélectriques possèdent une certaine conductivité (bien que négligeable), une chaleur de Joule se dégage en leur sein, même dans un champ électrique permanent. Mais sous l'action d'un champ électrique alternatif les diélectriques s'échauffent bien plus que dans le cas d'un champ permanent de même intensité. Leur échauffement est particulièrement fort dans des champs HF. Dans un diélectrique la chaleur est produite non seulement par le courant momentané de défaut, mais encore par l'établissement de la polarisation dans un champ électrique alternatif. Une partie des pertes due au courant momentané est dite *ohmique*. Les pertes associées au déplacement des charges s'appellent *pertes diélectriques*.

L'une des premières études expérimentales des pertes diélectriques a été réalisée en Russie en 1886 par le professeur I. Borgman qui a montré que l'échauffement du verre dépend non seulement de la fréquence, mais encore de la différence de potentiel sur l'armature du condensateur.

Les pertes diélectriques dépendent fortement de la concentration des défauts ou des atomes d'impureté. Ainsi, leur étude peut donner une information importante sur les défauts et la composition des impuretés. D'autre part, en modifiant la densité des défauts ou des impuretés dans un cristal, on peut obtenir des diélectriques à large marge de variation des pertes diélectriques. La question de la diminution des pertes diélectriques acquiert alors une importance particulière. Les diélectriques sont largement utilisés par exemple dans la microélectronique. Dans les circuits intégrés la densité des éléments peut atteindre 10^6 à 10^7 cm^{-2}. Il est clair qu'il est d'un intérêt capital de réduire au possible la chaleur dégagée.

Dans un champ alternatif $E = E_0 \exp(i\omega t)$, un diélectrique est parcouru par un courant dont la densité est la somme de la densité du courant momentané j_1 et de la densité du courant de déplace-

ment j_2:

$$j = j_1 + j_2.$$

De plus

$$j_1 = \sigma E; \quad j_2 = \frac{dD}{dt} = \frac{d(\varepsilon_0 \varepsilon_E)}{dt}. \qquad (8.72)$$

Dans les champs électriques alternatifs la perméabilité diélectrique ε est une fonction complexe de la fréquence:

$$\varepsilon^* (\omega) = \varepsilon' (\omega) - i\varepsilon'' (\omega). \qquad (8.73)$$

Le sens physique de la perméabilité diélectrique complexe consiste en ce que le vecteur déplacement $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$ possède deux composantes $\varepsilon' \mathbf{E}$ en phase avec $\mathbf{E}$ et $\varepsilon'' \mathbf{E}$ qui retarde en phase sur $\mathbf{E}$ d'un angle $\pi/2$. Etant donné que

$$dD/dt = \varepsilon_0 \varepsilon^* i\omega E,$$

il vient

$$j = \sigma E + \varepsilon_0 i\omega (\varepsilon' - i\varepsilon'') E = (\sigma + \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega) E + i\varepsilon_0 \varepsilon' \omega E. \qquad (8.74)$$

De la sorte, la densité totale du courant $j = j_a + ij_r$ possède une composante active $j_a = \sigma E + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' E$ et réactive $j_r = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' E$.

Dans la pratique on détermine généralement non pas les pertes elles-mêmes, mais la *tangente de l'angle des pertes diélectriques*. Cette grandeur est introduite de la façon suivante. Construisons le diagramme vectoriel des courants pour un condensateur rempli d'un diélectrique à pertes. On sait qu'en électrotechnique les pertes sont décrites ordinairement par l'angle φ entre les vecteurs tension et vecteurs intensité du courant (fig. 8.15). Puisque l'angle φ diffère peu de $\pi/2$, cette grandeur n'est pas très commode. Il est d'usage de caractériser les pertes dans les diélectriques par l'angle δ complémentaire de φ jusqu'à $\pi/2$. La figure 8.15 montre que le rapport de la densité active du courant à la densité réactive est justement la tangente de l'angle δ

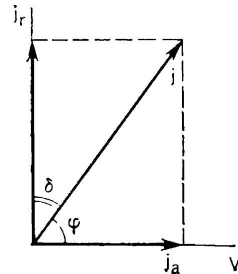


Fig. 8.15. Diagramme vectoriel des courants

$$\operatorname{tg} \delta = j_a / j_r. \qquad (8.75)$$

Tout comme ε, la grandeur $\operatorname{tg} \delta$ est une caractéristique macroscopique. Puisque la conductivité momentanée des diélectriques est relativement faible, on peut la négliger. On a alors

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_a}{j_r} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \qquad (8.76)$$

La théorie du courant alternatif enseigne que la puissance active (les pertes diélectriques dans un diélectrique) est :

$$W = VI \cos \varphi = VI_a = VI_r \operatorname{tg} \delta. \qquad (8.77)$$

Dans les diélectriques à polarisation purement électronique (polyéthylène, polystyrène, plastique fluoré, etc.), les pertes diélectriques sont très petites : $\operatorname{tg} \delta \sim 10^{-5}$ à 10^{-4}. Dans ce cas $\operatorname{tg} \delta$ ne dépend pas de la température et de la fréquence jusqu'à 10^9 Hz. Lorsque la polarisation des diélectriques est à relaxation, $\operatorname{tg} \delta$ varie notablement avec T et ω. Sur la base de l'analyse des expressions des courants actifs et réactifs liés à différentes formes de polarisation, on peut obtenir une information sur la contribution aux pertes diélectriques de tel ou tel mécanisme de polarisation.

CHAPITRE 9

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLIDES

9.1. Formes d'interaction de la lumière avec un solide

Les propriétés optiques des solides, ou plus précisément les processus physiques déclenchés dans les cristaux par leur interaction avec un rayonnement électromagnétique dans la plage optique des

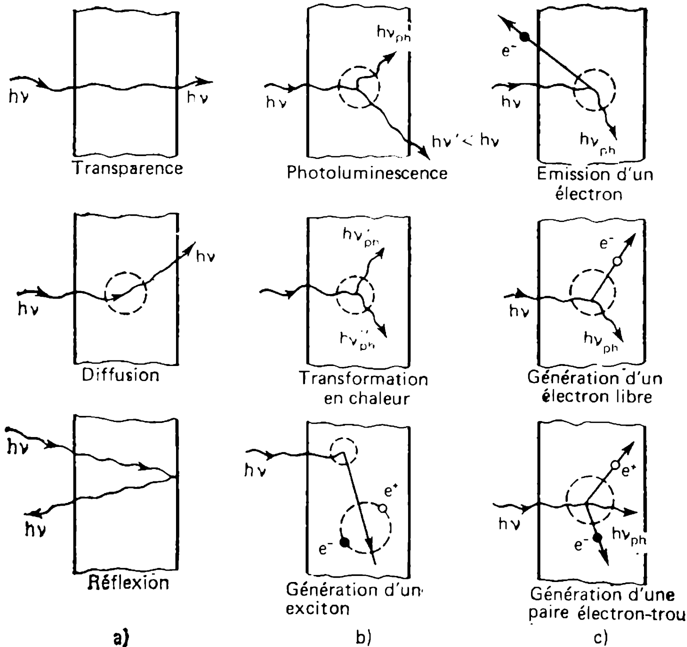


Fig. 9.1. Interaction entre la lumière et un solide:
a, processus avec conservation d'un quantum ; *b* et *c*, processus avec transfert de l'énergie d'un quantum au solide (*b*, non électriques ; c, électriques)

longueurs d'onde, sont très variées. L'interaction de la lumière avec un solide peut être de deux types: avec conservation de l'énergie du quantum de lumière et avec transformation de son énergie.

Au premier type se rapportent la transparence, la réflexion, la diffusion de la lumière, la rotation du plan de polarisation, etc. La conservation de l'énergie d'un quantum de lumière (d'un photon) signifie que dans l'interaction avec un solide l'effet de transfert d'énergie est absent.

Les interactions du second type consistent à transmettre l'énergie du photon au solide; il peut en résulter la génération de différentes quasi-particules. Ces interactions peuvent être divisées par convention en deux groupes: non électriques (A) et électriques (B).

Le groupe A se compose des phénomènes au cours desquels l'interaction des photons avec le solide fait naître des quasi-particules dépourvues de charge électrique: ce sont les phonons, les excitons et autres photons.

Le groupe B comprend les phénomènes dits *photoélectriques*. Au cours de ces phénomènes l'énergie du photon est absorbée par le solide, ils s'accompagnent de la génération des électrons libres, des trous ou des paires électron-trou, ainsi que de l'émission photoélectronique, de manifestation de divers phénomènes superficiels et volumiques avec la participation des particules chargées, etc. Les diverses formes de l'interaction de la lumière avec un solide sont schématisées par la figure 9.1.

Les interactions avec la conservation de l'énergie d'un quantum, i.e. sans l'absorption de la lumière, font l'objet de l'optique classique. Dans ce qui suit nous examinerons certains processus se rapportant au deuxième groupe. La figure 9.1 montre que tous les phénomènes de ce groupe donnent lieu à l'absorption de la lumière. C'est la question que nous allons examiner de plus près.

9.2. Constantes optiques

Pour décrire les propriétés des diélectriques dans des champs électriques alternatifs nous avons introduit dans le chapitre précédent la probabilité diélectrique complexe

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''.$$

La description des propriétés optiques des solides impose l'introduction analogue d'un *indice de réfraction complexe*:

$$n^* = n - ik. \qquad (9.1)$$

Les grandeurs complexes ε^* et n^* caractérisent les interactions de l'onde électromagnétique avec la matière qui absorbe partiellement l'énergie lumineuse.

D'après les équations de Maxwell, l'onde électromagnétique qui se propage dans la direction x à l'intérieur du matériau à indice de réfraction n^* est décrite par l'expression

$$E_x = E_0 \exp [i\omega (t - n^*x/c)], \qquad (9.2)$$

où E_x est la composante du vecteur intensité du champ électrique dans la direction x. Compte tenu de (9.1) récrivons (9.2) sous la forme

$$E_x = E_0 \exp(-\omega kx/c) \exp i\omega (t - nx/c). \qquad (9.3)$$

L'expression (9.3) décrit l'onde de pulsation ω se propageant à la vitesse c/n et s'amortissant suivant la loi $\exp(-\omega kx/c)$. Le coefficient k représente la partie imaginaire du coefficient de réfraction complexe et caractérise l'absorption dans le matériau. Ce coefficient s'appelle *coefficient d'extinction*. (9.3) montre que n n'est rien d'autre que l'*indice de réfraction* ordinaire de la lumière par un cristal. Dans la pratique on mesure habituellement l'intensité de la lumière I, proportionnelle au carré de l'intensité du champ électrique (ou magnétique) de l'onde électromagnétique. (9.3) entraîne que l'intensité de l'onde lumineuse se propageant dans un cristal décroît avec la profondeur d'après la loi

$$I(x) \sim \exp(-2\omega kx/c) = \exp(-\alpha x), \qquad (9.4)$$

où

$$\alpha = 2\omega k/c = 4\pi k/\lambda. \qquad (9.5)$$

Dans (9.5) λ est la longueur d'onde dans le vide. La grandeur α s'appelle *coefficient d'absorption*. L'allure exponentielle de l'atténuation de la lumière dans un solide permet d'interpréter le coefficient α comme la probabilité de l'absorption d'un photon sous la forme d'épaisseur unité. Ceci fait que la grandeur α^{-1} peut être envisagée comme le *libre parcours moyen d'un photon* dans le matériau. Il est clair que le coefficient d'absorption α a la dimension de la longueur inverse. On l'exprime généralement en m^{-1}.

La partie d'énergie lumineuse qui frappe un solide est reflétée par la surface du cristal. Le coefficient R qui traduit la partie de la lumière réfléchie par un solide, déterminé par la relation

$$R = I_R / I_0, \qquad (9.6)$$

s'appelle *coefficient de réflexion*. Ici I_R et I_0 sont les intensités des ondes lumineuses respectivement réfléchie et incidente. Le coefficient de réflexion est une grandeur adimensionnelle, souvent exprimée en pour cent.

Notons I_T l'intensité de la lumière passée par un échantillon. Le coefficient T caractéristique de la partie de la lumière passée, déterminée par l'expression

$$T = I_T / I_0, \qquad (9.7)$$

s'appelle *coefficient de transparence*. Tout comme le coefficient de réflexion, c'est une grandeur adimensionnelle.

Tous les coefficients optiques sont fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. La relation entre le coefficient d'absorp-

tion et la longueur d'onde de la lumière incidente α (λ) ou l'énergie α ($h\nu$) s'appelle *spectre d'absorption* du matériau. La relation R (λ) ou R ($h\nu$) s'appelle *spectre de réflexion.*

9.3. Absorption de la lumière par des cristaux

Lorsque la lumière est absorbée par des solides, l'énergie des photons se transforme en d'autres formes d'énergie. Elle peut servir pour changer l'état énergétique des électrons libres ou liés à un atome, ainsi que pour changer l'énergie oscillatoire des atomes. L'absorption est conditionnée surtout par les phénomènes suivants:

1) transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. L'absorption liée à ce mécanisme est dite *propre* ou *fondamentale*;

2) transitions liées à la participation des états excitoniques (*absorption excitonique*);

3) transitions des électrons ou des trous à l'intérieur des bandes permises correspondantes, notamment, transitions liées à la présence des porteurs de charge libres. Cette absorption s'appelle *absorption par des charges libres*;

4) transitions avec la participation des états d'impureté (*absorption d'impureté*);

5) absorption de l'énergie d'une onde lumineuse par les vibrations du réseau cristallin (*absorption réticulaire ou phononique*).

Nous avons noté plus haut que le coefficient d'absorption α (λ) a le sens de la probabilité d'absorption d'un photon de longueur d'onde λ sur la longueur unité de l'échantillon. Si dans le cristal interviennent plusieurs mécanismes d'absorption indépendants, la probabilité totale de l'absorption est exprimée par la relation

$$\alpha(\lambda) = \sum_i \alpha_i(\lambda). \tag{9.8}$$

Ainsi le spectre d'absorption total d'un solide se compose de spectres d'absorption liés à l'action de divers mécanismes. Dans des marges spectrales différentes dominent tels ou tels mécanismes d'absorption.

Il est clair que l'interaction de la lumière avec un solide doit observer les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. L'impératif de l'observation de ces lois fait que les phonons participent à presque tous les mécanismes d'absorption de la lumière liés à différentes transitions électroniques (ou de trous). Il en est ainsi parce que dans certaines transitions la modification notable de l'impulsion des électrons ne peut pas être conditionnée par de faibles impulsions des photons absorbés. Cette variation de l'impulsion est atteinte grâce à la participation au processus d'absorption des phonons dont l'impulsion peut être assez élevée.

Examinons plus en détail les divers mécanismes d'absorption de la lumière sur l'exemple des semi-conducteurs.

Absorption propre. Elle est liée à la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Nous avons déjà dit que dans un semi-conducteur parfait la bande de valence est entièrement remplie d'électrons à $T = 0$ K, de sorte que leurs transitions à un état de plus grande énergie dans cette même bande sous l'action de l'excitation sont impossibles. Le seul processus possible est ici l'absorption d'un photon ayant une énergie suffisante pour faire passer les électrons par la bande interdite. Il en résulte que dans la bande de conduction apparaît un électron libre, et dans la bande

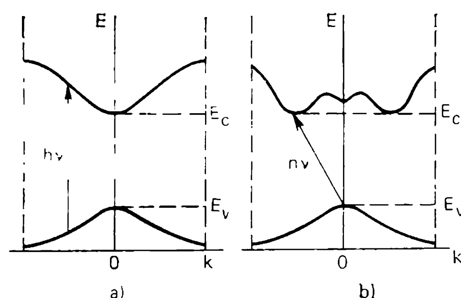


Fig. 9.2. Transitions optiques directes et indirectes

de valence, un trou. Si on applique au cristal un champ électrique, les porteurs de charge libres formés par l'absorption de la lumière se mettent en mouvement, i.e. qu'ils font apparaître la photoconductivité. De la sorte, pour les photons d'énergie $h\nu < E_g$, le semiconducteur est transparent (i.e. que les photons ne sont pas absorbés). Dans le domaine de petites longueurs d'onde (i.e. de grands $h\nu$), on observe un spectre continu d'absorption intense, limité par une *discontinuité d'absorption* plus ou moins raide avec $h\nu < E_g$. Pour la plupart des semi-conducteurs cette discontinuité limite se trouve dans la plage infrarouge du spectre. Suivant la structure des bandes énergétiques l'absorption interbande peut être liée aux transitions optiques *directes* ou *indirectes*.

Dans la discussion de l'effet Gahn nous avons déjà dit que dans les semi-conducteurs la structure des bandes énergétiques peut être très compliquée. Considérons à titre d'exemple les structures de bande représentées sur la figure 9.2. La figure 9.2, *a* présente une structure pour laquelle le minimum d'énergie de la bande de conduction caractérisé par le vecteur d'onde $\mathbf{k}_{min}$, et le maximum d'énergie de la bande de valence, déterminé par le vecteur d'onde $\mathbf{k}_{max}$, reposent au même point de la zone de Brillouin (au point $\mathbf{k} = 0$),

i.e. $\mathbf{k}_{min} = \mathbf{k}_{max}$. Cette structure des bandes est propre à l'antimoniure d'indium. Dans la plupart des semi-conducteurs les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction correspondent à des valeurs différentes du vecteur d'onde $\mathbf{k}$, i.e. $\mathbf{k}_{min} \neq \mathbf{k}_{max}$ (fig. 9.2, *b*). Une telle structure de bande est propre au germanium, au silicium, à l'arséniure de gallium et à d'autres semi-conducteurs.

Soient dans l'espace $\mathbf{k}$ les limites des bandes énergétiques qui correspondent à la figure 9.2, *a*. Dans ce cas les passages des électrons à travers la bande interdite ont lieu d'abord entre les états énergétiques qui correspondent aux extrema des bandes permises, i.e. aux valeurs du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ ou de la quasi-impulsion $\mathbf{P}$ proches de zéro. Pour les transitions il faut que soit observée la règle quantique de sélection

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{k}_{ph}, \tag{9.9}$$

où $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ sont les vecteurs d'onde de l'électron à l'état initial et final ; $\mathbf{k}_{ph}$, le vecteur d'onde du photon. Puisque pour un rayonnement de longueur d'onde de l'ordre de 1μ ou plus la valeur de $\mathbf{k}_{ph}$ est très petite devant $\mathbf{k}$, la règle de sélection se met sous la forme

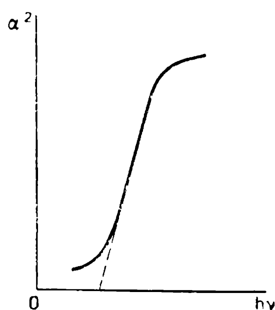


Fig. 9.3. Relation entre le carré du coefficient d'absorption et l'énergie du photon dans les transitions directes

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}, \tag{9.10}$$

ou

$$\mathbf{P}' = \mathbf{P}. \tag{9.11}$$

Ces relations montrent que dans le processus d'interaction avec les photons les électrons à vecteur d'onde défini passent aux états situés dans une bande plus élevée, et dans ces conditions le vecteur d'onde (ou la quasi-impulsion) se conserve. Ces transitions sont dites *directes* ou *verticales*. Pour un semi-conducteur dont les bandes énergétiques sont semblables à celles représentées sur la figure 9.2, *a*, l'absorption doit être forte avec $h\nu > E_g$ et décroître assez brusquement avec $h\nu < E_g$.

Les calculs montrent que pour les transitions directes permises la relation entre le coefficient d'absorption et l'énergie des photons est de la forme

$$\alpha = A\,(h\nu - E_g)^{1/2}, \tag{9.12}$$

où A est un coefficient. Cette relation est observée dans un domaine de variation de $(h\nu - E_g)$ limité. Dans un intervalle $h\nu$ la relation entre α^2 et $h\nu$ est linéaire (fig. 9.3). Le point d'intersection de la droite $\alpha^2\,(h\nu)$ avec l'axe $h\nu$ permet de déterminer la largeur de la bande interdite E_g des transitions directes.

La formule (9.12) montre que dans le cas des transitions directes les photons ne doivent pas être absorbés lorsque leur énergie est in-

férieure à E_g. C'est pourquoi le bord de l'absorption propre doit être très net. Il en est, par exemple, pour les monocristaux très purs de l'antimoniure d'indium.

Les semi-conducteurs à bandes énergétiques complexes (fig. 9.2, *b*) rendent possibles non seulement des transitions directes, mais encore des transitions telles que $\mathbf{k}' - \mathbf{k} \neq 0$. On les appelle *transitions indirectes*. Le cas des transitions indirectes impose la participation des phonons assurant la conservation de la quasi-impulsion lors de la variation du vecteur d'onde de l'électron. Au cours de l'absorption optique les phonons peuvent être absorbés ou émis. Dans ce cas la règle de sélection devient :

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \pm \mathbf{q}. \tag{9.13}$$

L'énergie d'un photon nécessaire pour faire passer un électron par la bande interdite est $h\nu \geqslant E_g + E_{ph}$ lors de l'émission d'un phonon d'énergie E_{ph}, et $h\nu \geqslant E_g - E_{ph}$, lors de l'absorption d'un phonon.

La probabilité des transitions indirectes est bien plus faible que celle des transitions directes, puisque le nombre de particules qui y participent est plus grand (électron, photon, phonon). L'absorption due aux transitions indirectes est donc plus faible que celle due aux transitions directes.

Pour les transitions indirectes la relation spectrale du coefficient d'absorption est déterminée par l'expression

$$\alpha (h\nu) = B (h\nu - E_g + E_{ph})^2, \tag{9.14}$$

où B est le coefficient qui comporte à titre de facteur la fonction de distribution des phonons :

$$N_{ph} = \frac{1}{e^{E_{ph}/(k_B T)} - 1}. \tag{9.15}$$

Si le processus marche avec l'absorption d'un phonon, alors, compte tenu de (9.15), (9.14) devient

$$\alpha (h\nu) = \frac{c (h\nu - E_g + E_{ph})^2}{e^{E_{ph}/(k_B T)} - 1} \tag{9.16}$$

pour $h\nu > E_g - E_{ph}$. Dans le cas de l'émission d'un phonon le coefficient d'absorption

$$\alpha (h\nu) = \frac{c (h\nu - E_g - E_{ph})^2}{1 - e^{-E_{ph}/(k_B T)}} \tag{9.17}$$

(pour $h\nu > E_g + E_{ph}$), puisque la probabilité d'émission d'un phonon est proportionnelle à $N_{ph} + 1$.

Absorption excitonique. Jusque-là nous avons considéré l'absorption de la lumière qui conduit à la formation des électrons libres

et des trous. Or, il existe également un autre mécanisme d'absorption tel qu'un électron de la bande de valence passe à l'état excité, mais reste lié au trou ainsi formé à l'état hydrogénoïde. L'énergie de la production d'un tel état excité appelé *exciton*, est plus petite que la largeur de la bande interdite, étant donné que celle-ci n'est autre que l'énergie minimale indispensable pour la création d'une paire séparée. Un exciton peut se déplacer dans un cristal, mais sans provoquer la photoconductivité, l'électron et le trou se déplaçant ensemble. La formation des excitons est relativement facile dans les diélectriques, du fait que dans ces derniers l'attraction coulombienne de l'électron et du trou est notable. Dans les semi-conducteurs cette attraction est faible et c'est pourquoi l'énergie de liaison de l'exciton est faible elle aussi. Il s'ensuit que les orbites excitoniques couvrent quelques mailles élémentaires d'un cristal (rayon de l'orbite $\sim$ 15 nm). Dans les métaux l'absorption excitonique est peu probable.

Les états excitoniques conduisent à l'absorption dans la marge des ondes longues du bord d'absorption. Les énergies des photons qui correspondent aux raies d'absorption excitoniques sont

$$h\nu = E_g - \frac{E_{ex}}{m^2}, \quad m = 1, 2, 3, \ldots, \tag{9.18}$$

où E_{ex} est l'énergie de liaison d'un exciton.

Absorption par porteurs libres. L'absorption des photons peut être liée aux transitions des électrons (des trous) d'un niveau à un autre dans les limites de la même bande permise (fig. 9.4). L'absorption liée à ce processus est observée au-delà du bord d'absorption propre, lorsque dans les semi-conducteurs les concentrations des porteurs de charge sont assez grandes. Elle croît progressivement avec la longueur d'onde jusqu'à des valeurs très grandes ($\sim$ 100 μ). Dans ce cas le coefficient d'absorption de la longueur d'onde donnée est proportionnel à la concentration des porteurs de charge principaux. Une telle absorption est dite *non sélective*.

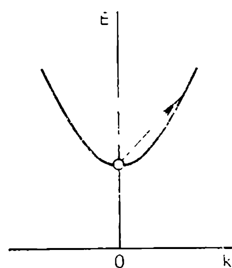


Fig. 9.4. Transition d'un électron libre dans les limites de la bande de conduction

Les transitions à l'intérieur des bandes se produisent en violant les règles de sélection. Elles ont lieu soit lorsque l'absorption d'un photon s'accompagne de l'absorption ou de l'émission d'un phonon, soit lorsqu'il y a diffusion des porteurs sur les impuretés ionisées. Ceci est dû à la loi de conservation de l'impulsion. Les calculs montrent que le coefficient d'absorption par des porteurs de charge libres est déterminé

par la conductivité du matériau

$$\alpha = \sigma/(c\varepsilon_0 n). \quad (9.19)$$

Ici c est la vitesse de la lumière dans le vide ; n, l'indice de réfraction du milieu.

La conductivité d'un matériau dépend du temps de relaxation τ déterminé par le mécanisme de diffusion. Ainsi, le coefficient d'absorption par les porteurs libres est influencé par les mécanismes de diffusion. En effet, dans les semi-conducteurs la diffusion par les phonons acoustiques conduit à l'absorption qui varie comme $\lambda^{1,5}$; la diffusion sur les phonons optiques donne la relation $\lambda^{2,5}$, et la diffusion sur les impuretés ionisées, $\lambda^{3,5}$. Si le matériau est le siège de tous les trois types de diffusion, le coefficient d'absorption par des porteurs libres est égal à la somme des trois termes :

$$\alpha(\lambda) = A\lambda^{1,5} + B\lambda^{2,5} + C\lambda^{3,5}, \quad (9.20)$$

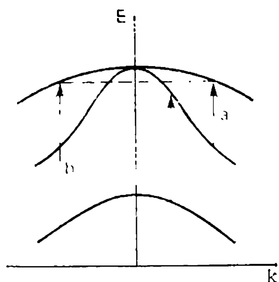


Fig. 9.5. Structure des sous-bandes de valence et transitions internes dans les bandes

où A, B, C sont des constantes.

Outre l'absorption non sélective, on observe encore l'absorption *sélective* par des porteurs libres. Elle conduit à l'apparition des bandes d'absorption relativement étroites.

La bande de valence de la plupart des semi-conducteurs se compose de trois sous-bandes divisées par l'interaction spin-orbite (fig. 9.5). C'est pourquoi dans les semi-conducteurs où le sommet de la bande est occupé par des trous, trois types de transitions liées à l'absorption des photons sont possibles. La figure 9.5 les représente par les flèches a, b, c. Pour de telles transitions directes les règles de sélection sont respectées.

L'*absorption des impuretés* s'observe dans les semi-conducteurs et les diélectriques comportant des atomes d'impureté. Dans ce cas l'absorption de la lumière est liée à l'excitation des centres d'impureté ou à leur ionisation. Par exemple, dans un matériau de type n, les électrons peuvent être excités depuis les niveaux donneurs pour passer dans la bande de conduction. Si les donneurs ou les accepteurs apportent des niveaux menus dans la bande interdite, l'absorption des impuretés ne peut alors être observée qu'à des températures assez basses. En effet, dans le domaine des températures élevées, tous ces niveaux sont ionisés par l'excitation thermique. L'énergie d'ionisation des niveaux d'impureté étant inférieure à l'énergie nécessaire pour faire passer les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, les bandes d'absorption des impuretés reposent au-delà du bord d'absorption propre.

L'absorption par le réseau s'observe dans les réseaux ioniques ou dans les cristaux où la liaison entre les atomes est dans une certaine mesure ionique (par exemple, dans les semi-conducteurs binaires InSb, GaAs, etc.). Les cristaux de cette sorte peuvent être envisagés comme une collection de dipôles électriques. Ces dipôles sont capables d'absorber l'énergie du rayonnement électromagnétique (lumineux). L'absorption est la plus forte lorsque la fréquence du rayonnement est égale à la fréquence des oscillations propres des dipôles. L'absorption de la lumière liée à l'excitation des vibrations du réseau cristallin est dite réticulaire. L'absorption réticulaire est observée dans l'infrarouge lointain du spectre.

La loi de conservation de la quasi-impulsion impose la participation des phonons à l'absorption réticulaire. En effet, seuls les photons dont l'impulsion est égale à la quasi-impulsion des phonons peuvent être absorbés. L'impulsion d'un photon h/λ est négligeable par rapport à la quasi-impulsion d'un phonon, qui peut atteindre la valeur de h/a. La loi de conservation de la quasi-impulsion n'est observée que dans le cas de l'émission de deux phonons ou plus. Tout ceci rend la structure du spectre de l'absorption réticulaire très compliquée.

L'absorption de la lumière par les cristaux détermine leur coloration. Par exemple, à la température ordinaire, de nombreux diélectriques sont optiquement transparents. Cette transparence est due à l'absence dans ces corps des transitions électroniques ou oscillatoires dans le domaine visible du spectre. Ce domaine s'étend de 740 à 360 nm, ce qui correspond à l'intervalle des énergies de 1,7 à 3,5 eV. Une telle énergie est insuffisante pour faire passer les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (si la bande interdite est plus large que 3,5 eV). Ainsi, les cristaux de diamant purs pour lesquels la largeur de la bande interdite est de 5,2 eV, sont transparents. Mais si on introduit dans le diamant des impuretés ou des défauts, il devient coloré. On peut en dire autant du corundum Al_2O_3, dont la largeur de la bande interdite est de 7 eV. Ainsi, Al_2O_3 à taux d'impureté Cr^{3+} (rubis) d'environ 0,5 % devient coloré. Sa coloration est liée à l'absorption de la lumière par l'addition de chrome. Comme nous l'avons déjà dit, la coloration des cristaux d'halogénures alcalins peut être due à l'absorption liée aux centres *F*.

L'étude des spectres d'absorption fournit une riche information sur la structure des bandes énergétiques des solides, sur les états d'impureté et les défauts, sur les vibrations du réseau.

9.4. Rayonnement de recombinaison dans les semi-conducteurs

L'émission de la lumière par des solides à l'état excité a été découverte depuis longtemps. Ainsi, en 1907 Raund a observé l'émission de la lumière par le carborundum due à la recombinaison des électrons et des trous. La luminescence au point de contact d'une pointe métallique avec un cristal de carborundum a été découverte par le physicien soviétique O. Locev (1923) lors de l'étude des propriétés des détecteurs à cristal.

Les solides émettent de la lumière si on les excite par différentes méthodes. Certains processus de génération de la lumière sont schématisés sur la figure 9.6. Ils peuvent être rangés en groupes de processus *thermiques* et *non thermiques*. Ces derniers ont été nommés processus de *luminescence*.

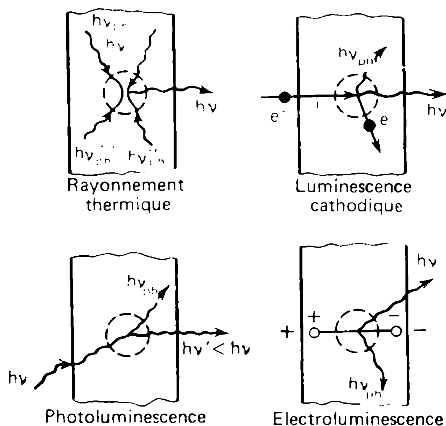


Fig. 9.6. Processus de génération de la lumière dans les solides

Le processus de rayonnement thermique peut être envisagé comme un processus inverse à l'absorption de la lumière par le réseau.

La définition de la luminescence donnée par S. Vavilov permet de la distinguer de la radiation thermique d'un solide et d'autres formes de rayonnement, tels le rayonnement de freinage (bremsstrahlung), le rayonnement Vavilov-Tcherenkov, etc. D'après Vavilov, la luminescence est un excès de rayonnement thermique dans le cas où ce rayonnement excédentaire possède une durée finie, dépassant sensiblement la période des oscillations lumineuses. La luminescence se rapporte au groupe des rayonnements déséquilibrés. A la différence des autres formes du rayonnement déséquilibré dont la durée est égale à peu près à la période des oscillations lumineuses (10^{-15} s), la luminescence est caractérisée par le fait que les actes d'absorption

et d'émission de la lumière sont séparés par des intervalles de temps assez grands. Cela signifie qu'entre l'excitation du solide et l'émission de la lumière ont lieu d'autres processus qui assurent le maintien durable de la lumière après la cessation de l'excitation.

Un matériau peut être poussé à l'état excité par de différents moyens. On considère donc respectivement la *photoluminescence*, la *luminescence cathodique*, la *luminescence par rayons X*, la *radioluminescence*, l'*électroluminescence*, la *triboluminescence*. Dans la photoluminescence la lumière est émise grâce à l'absorption de l'énergie de la lumière. La luminescence cathodique est la lueur provoquée par le bombardement d'un solide par des électrons. L'irradiation d'un solide par des rayons X produit un rayonnement dû aux rayons X, et par des rayons gamma, la radioluminescence. L'électroluminescence peut se produire sous l'action d'un champ électrique, et la triboluminescence, sous celle des interventions mécaniques.

Un semi-conducteur excité comporte des porteurs de charge déséquilibrés : les électrons et les trous. Leur recombinaison est responsable de l'émission de la lumière. Examinons de plus près les mécanismes de la recombinaison radiative.

Rayonnement de recombinaison entre bandes. Nous avons noté dans ce qui précède que l'absorption de la lumière par un semi-conducteur peut conduire à la formation d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence. Si la transition entre les bandes est directe, les vecteurs d'onde de ces porteurs de charge sont identiques $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Les porteurs libres ainsi formés participent aux processus de diffusion : il en résulte que pendant le temps de relaxation (10^{-10} à 10^{-12} s) l'électron descend au fond de la bande de conduction, alors que le trou monte au sommet de la bande de valence. Leur recombinaison génère un photon, i.e. produit l'émission de la lumière. Les transitions des électrons de la bande de conduction à la bande de valence peuvent être directes et indirectes (tout comme les transitions lors de l'absorption de la lumière). Une transition radiative directe est visualisée par la figure 9.7.

Pour la vitesse de recombinaison r en équilibre thermodynamique, qui représente la quantité de paires électron trou ayant recombiné en 1 s dans 1 m³, V. Van Rusbreck et Schockley ont obtenu l'expression

$$r = \frac{8\pi k_B^3 T}{c^2 h^2} \int_0^\infty \frac{\alpha n^2 U \, dU}{e^U - 1}, \tag{9.21}$$

où $U = h\nu/(k_B T)$.

Cette relation peut être utilisée, si l'on connaît la relation $\alpha(h\nu)$, pour la recherche de la forme du spectre de rayonnement de recombinaison à la température donnée. Nous avons dit plus haut

que pour des transitions directes le coefficient d'absorption α augmente proportionnellement à $(h\nu - E_g)^{1/2}$, d'où il s'ensuit que le spectre de rayonnement doit s'interrompre du côté des basses énergies à $h\nu = E_g$. Dans l'ensemble, la relation entre l'intensité du rayonnement et $h\nu$ est une courbe à maximum. La présence d'une « queue » à énergie élevée est liée au rayonnement produit par les

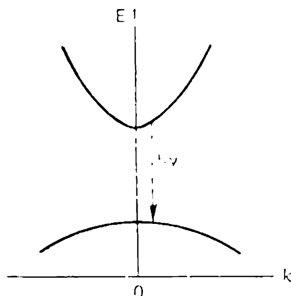


Fig. 9.7. Transitions radiatives directes « bande de conduction-bande de valence »

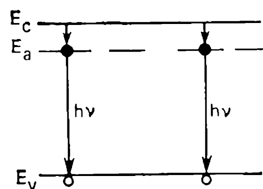


Fig. 9.8. Transitions radiatives entre la bande et les états d'impureté

transitions à partir des états plus élevés de la bande de conduction ; ils sont remplis avec la croissance de l'énergie d'excitation ou la montée de la température.

Les semi-conducteurs à structure complexe des bandes énergétiques rendent possibles les transitions indirectes des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence, qui s'accompagnent de l'émission d'un photon. Dans ce cas la recombinaison d'un électron libre et d'un trou marche avec la participation d'un phonon, ce qui assure la conservation de la quasi-impulsion. L'émission d'un phonon est la plus probable. Si un semi-conducteur est le siège des processus de recombinaison entre bandes aussi bien directes qu'indirectes, le spectre de rayonnement présente deux bandes de luminescence.

Recombinaison par centres localisés. La bande interdite des semi-conducteurs réels possède en grande quantité des états localisés associés aux atomes d'impureté, aux défauts de structure, aux perturbations de la périodicité de la structure à la surface, etc. Dans les processus de luminescence ces états localisés jouent un rôle important.

Les transitions des électrons de la bande de conduction aux niveaux des donneurs menus (ou des trous de la bande de valence aux niveaux des accepteurs menus), qui neutralisent ces derniers, peuvent être radiatives. Il faut alors s'attendre à ce qu'une luminescence apparaisse dans l'infrarouge lointain du spectre. Or, les calculs mon-

trent que dans de telles transitions l'émission d'un phonon est plus probable que celle d'un photon, i.e. que le processus de recombinaison se réalise sans émission. La recombinaison avec émission apparaît ordinairement de la façon représentée sur la figure 9.8. D'abord, un électron de la bande de conduction est capturé par un niveau local situé légèrement plus bas que E_c, puis il se produit la recombinaison de cet électron localisé et du trou de la bande de valence, ce qui s'accompagne de l'émission d'un photon. L'électron peut également réaliser une transition émettrice de la bande de conduction au niveau accepteur, puis recombiner avec le trou.

L'étude des spectres de luminescence liés aux impuretés et défauts différent permet d'obtenir de l'information sur ces accidents de la structure.

Recombinaison excitonique. Nous avons noté dans ce qui précède que l'absorption de la lumière par les semi-conducteurs peut faire apparaître des paires électron-trou dues à l'attraction coulombienne, i.e. des excitons. Si une telle paire s'annihile, on observe l'émission d'un photon. L'énergie de l'émission est

$$h\nu = E_g - E_{ex}. \tag{9.22}$$

Un exciton pouvant posséder des états excités, le rayonnement conditionné par la recombinaison d'un exciton peut se composer d'une série de raies étroites liées aux transitions à partir des états excités.

9.5. Rayonnement spontané et induit. Lasers solides

Le passage d'un système quantique de l'état excité à l'état fondamental peut être réalisé aussi bien spontanément que sous l'action des interventions extérieures. Dans le premier cas la *transition* est dite *spontanée*, et dans le deuxième, *induite* ou *forcée*. Des transitions induites peuvent avoir lieu, par exemple, sous l'action des photons dont l'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (ici E_2 est l'énergie de l'état excité ; E_1, l'énergie de l'état fondamental). Les transitions spontanées, tout comme les transitions induites, peuvent être émettrices. L'*émission* produite par les transitions spontanées est dite *spontanée*, et par les transitions induites, *induite*.

Dans les diverses parties du système les transitions spontanées sont réalisées non simultanément et indépendamment, c'est pourquoi les phases des photons alors émis ne sont pas liées entre elles. D'autre part, la direction de la propagation du photon émis et sa polarisation sont également aléatoires. Ainsi, l'émission spontanée est incohérente.

Une émission induite possède, au contraire, les mêmes caractéristiques que l'émission forcée. Les photons induits ont les mêmes fré-

quence, direction de propagation, phase et polarisation que les photons qui ont provoqué les transitions forcées.

Le phénomène de l'émission induite des ondes électromagnétiques excitées par des systèmes quantiques est à la base des générateurs quantiques optiques (*lasers*). Le principe de fonctionnement d'un laser peut être compris en considérant les transitions quantiques entre deux niveaux énergétiques E_2 et E_1 ($E_2 > E_1$).

A l'état d'équilibre thermodynamique la probabilité de remplissage d'un niveau énergétique diminue avec la croissance de son énergie. De cette façon, dans un système quantique le nombre de particules n_2 à l'état E_2 est plus petit que le nombre de particules n_1 à l'état E_1. Autrement dit, la population du niveau supérieur est inférieure à celle du niveau inférieur. Outre l'émission spontanée et induite un tel système peut être le siège de l'absorption de l'énergie électromagnétique. Les photons d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ sont absorbés, et les particules passent du niveau E_1 au niveau E_2. Etant donné que $n_1 > n_2$, l'absorption est toujours dominante. Les transitions induites $E_2 \rightarrow E_1$ ne font dans ce cas que réduire le coefficient d'absorption.

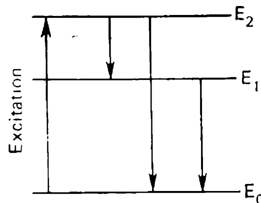


Fig. 9.9. Schéma des transitions à trois niveaux

Toutefois, la situation change si on crée dans le système des conditions pour lesquelles $n_2 > n_1$. On dit alors qu'il s'agit d'une *population inversée*. Le processus d'émission induite domine dans ce cas sur l'absorption jusqu'à ce que la population du niveau supérieur ne s'égalise avec celle du niveau inférieur. De cette façon dans un milieu à population inversée on peut *amplifier la lumière*. Le problème principal consiste à trouver la façon par laquelle peut être obtenue la population inversée. Une solution astucieuse consiste à recourir à un système à trois niveaux.

La figure 9.9 représente un tel système. Si celui-ci subit un rayonnement de fréquence $\nu = (E_2 - E_0)/h$, il passe alors à l'état excité. Les quanta de lumière sont absorbés, alors que les particules de l'état d'énergie E_0 passent à l'état d'énergie E_2. Un tel peuplement du niveau E_2 s'appelle *pompage optique*. L'inversion de la population peut ici être obtenue soit entre les niveaux E_2 et E_1 ($n_2 > n_1$), soit entre les niveaux E_1 et E_0 ($n_1 > n_0$). Dans le premier cas l'amplification est due à la transition $E_2 \rightarrow E_1$, dans le deuxième, à la transition $E_1 \rightarrow E_0$. Il est clair que pour créer une population inversée entre les niveaux E_2 et E_1 il faut que sous l'action des transitions $E_2 \rightarrow E_1$ le niveau E_2 se vide plus lentement que le niveau E_1 sous l'action des transitions $E_1 \rightarrow E_0$. Alors, à l'état E_2 s'accumuleront plus de particules qu'à l'état E_1. Pour réaliser ce processus il faut que la probabilité de la transition $E_2 \rightarrow E_1$ soit assez faible.

D'après le système à trois niveaux fonctionnent les lasers solides à rubis. Le rubis est un cristal de corindon Al_2O_3 avec l'addition des ions de chrome Cr^{3+}. La population inversée et les transitions induites sont réalisées ici entre les niveaux de chrome.

Dans les lasers à semi-conducteurs la méthode de création de la population inversée la plus usitée est l'injection des porteurs de charge déséquilibrés par la jonction *p-n*. La jonction *p-n* à électron-trou est une région de transition d'un côté de laquelle le semi-conducteur a une conductivité par trou (*p*), et de l'autre, une conductivité par électrons (*n*). Il faut noter qu'il s'agit d'un seul échantillon et non pas de contact entre deux échantillons de types *p* et *n*.

Lors de la formation d'une jonction *p-n* les électrons de la région *n* diffusent dans la région *p*, et les trous de la région *p*, dans la région *n*.

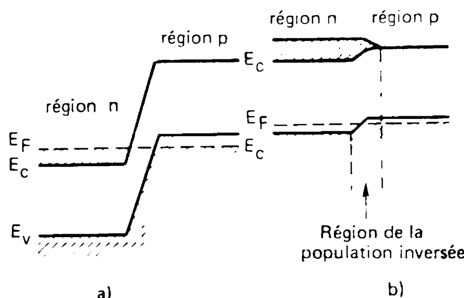


Fig. 9.10. Diagramme énergétique de la jonction *p-n* dégénérée

Il en résulte dans la région *p*, dans le voisinage de la jonction *p-n*, une charge volumique négative, et dans la région *n*, une charge positive. De cette façon apparaît le champ électrique de la jonction *p-n* qui entrave la diffusion ultérieure des porteurs. Les charges volumiques provoquent le déplacement des bandes énergétiques. Le diagramme énergétique résultant de la jonction *p-n* est représenté sur la figure 9.10. Les conditions de la population inversée signifient que les niveaux supérieurs doivent être remplis à plus de la moitié par rapport aux niveaux inférieurs. Par conséquent, dans le cas de la jonction *p-n* les porteurs de charge doivent être à l'état dégénéré. Sur la figure 9.10, *a* les niveaux énergétiques occupés par les électrons sont hachurés.

Si à la jonction *p-n* on applique dans la direction directe une tension extérieure, i.e. une tension qui crée un champ inverse au champ de la jonction *p-n*, la barrière de potentiel entre les régions *p* et *n* diminue. Si le champ extérieur est assez intense, le diagramme énergétique prend la forme représentée sur la figure 9.10, *b*. Les électrons peuvent alors passer de la région *n* dans la région *p*, i.e. que dans la région *p* sont injectés des porteurs de charge non majori-

taires. De cette façon, dans le voisinage de la jonction *p-n* est créée une population inversée. Les électrons injectés recombinent avec les trous de la bande de valence. Les photons émis ont une énergie proche de la largeur de la bande interdite. Naturellement, des trous passent également par la jonction *p-n* de la région *p* vers la région *n*. Ils recombinent avec les électrons de la région *n*. La concentration relative de l'impureté, la mobilité et le temps de vie des porteurs minoritaires déterminent la domination de tel ou tel processus.

L'émission qui apparaît dans les transitions des niveaux supérieurs aux niveaux inférieurs est spontanée. Dans un milieu à population inversée cette émission spontanée induit des transitions supplémentaires. Pour créer un générateur quantique il faut assurer dans un milieu à population inversée les conditions d'un régime auto-oscillant. Un tel régime s'obtient en plaçant un milieu actif, i.e. un matériau où l'on crée une population inversée, dans un résonateur qui joue le rôle de rétroaction positive. Le résonateur assure également la cohérence spatiale et temporelle de l'émission. Le résonateur le plus simple est constitué par deux miroirs plans parallèles, dont l'un est semi-transparent. Dans un laser à rubis le résonateur est formé par les faces polies d'un barreau de rubis couvert d'une fine couche de métal, alors que dans un laser à injection à semi-conducteur à l'arséniure de gallium, ce sont les faces latérales soigneusement polies perpendiculaires au plan de la jonction *p-n*.

Dans les transitions spontanées les photons sont émis équiprobablement dans toutes les directions. Pourtant, les photons qui se propagent dans les directions perpendiculaires au plan des miroirs, s'y reflètent pour être de nouveau dirigés dans le milieu à population inversée. En remplissant le rôle d'émission induisante, ils provoquent des transitions forcées, puis sont de nouveau reflétés par les miroirs, etc. L'intensité du rayonnement augmente à chaque passage du rayonnement par le matériau. Une partie de l'énergie lumineuse sort à travers le miroir partiellement transparent en formant un flux lumineux cohérent. Le résonateur « sélectionne » de tous les photons émis seulement ceux qui possèdent des fréquences et une direction de propagation définies. Les fréquences du rayonnement sont telles qu'un nombre entier de demi-ondes se range entre les miroirs.

La création des générateurs quantiques optiques a été le fruit de recherches fondamentales exécutées à peu près à la même époque en U.R.S.S. et aux Etats-Unis. Les réalisations dans ce domaine des physiciens soviétiques N. Bassov et A. Prokhorov et du physicien américain Ch. Townes leur ont valu le prix Nobel.

CHAPITRE 10

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES SOLIDES

D'une façon analogue au moment dipolaire électrique **P** qui apparaît dans tout matériau placé dans un champ électrique, un moment magnétique **M** apparaît dans tout matériau placé dans un champ magnétique. Ce moment magnétique est composé des moments magnétiques élémentaires $\mathbf{m}_0$ propres aux particules isolées du corps $\mathbf{M} = \sum \mathbf{m}_0$. Exactement de la même façon qu'il existe des atomes et des molécules à moments électriques permanents, il existe également des atomes et des molécules possédant des moments magnétiques. Au Ch. 8 nous avons dit que les solides possèdent un moment électrique spontané. D'une façon analogue, plusieurs matériaux possèdent un moment magnétique spontané. Autrement dit, le comportement de différents matériaux dans le champ magnétique s'assimile pour beaucoup à celui des diélectriques dans le champ électrique. Ceci fait que l'étude des phénomènes magnétiques recourt souvent aux analogies correspondantes des phénomènes électriques.

10.1. Classification des magnétiques

Le terme « magnétiques » est appliqué à tous les corps lorsqu'on envisage leurs propriétés magnétiques. L'une des caractéristiques principales de tout magnétique est l'*aimantation* **J** qui est le moment magnétique d'un volume unité:

$$\mathbf{J} = \mathbf{M}/V. \tag{10.1}$$

L'aimantation est une grandeur vectorielle. Elle croît avec l'*induction* **B** (ou l'*intensité* **H**) *du champ magnétique*:

$$\mathbf{J} = k_m\mathbf{H} = \frac{1}{\mu\mu_0} k_m\mathbf{B}. \tag{10.2}$$

Ici $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m est la *constante magnétique*. La grandeur μ, appelée *pénétrabilité magnétique relative* du milieu montre de combien de fois dans le milieu donné l'induction magnétique du champ est plus grande que l'induction magnétique dans le vide. La grandeur

k_m s'appelle *susceptibilité magnétique*. Pour de nombreux matériaux k_m et μ sont des scalaires.

La susceptibilité magnétique peut être aussi bien positive que négative. Si $k_m < 0$ le vecteur **J** est antiparallèle au vecteur **H**. Les matériaux qui possèdent cette propriété sont dits *diamagnétiques*. Lorsque $k_m > 0$, le vecteur **J** est parallèle au vecteur **H**. Alors, les matériaux jouissant de cette propriété sont dits *paramagnétiques*. Dans la plupart des cas la susceptibilité magnétique des paramagnétiques est supérieure en module à la susceptibilité magnétique des diamagnétiques. La dépendance entre l'aimantation de ces deux

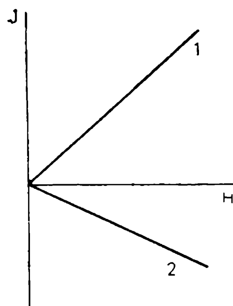


Fig. 10.1. Dépendance entre *J* et *H* des paramagnétiques (*1*) et diamagnétiques (*2*)

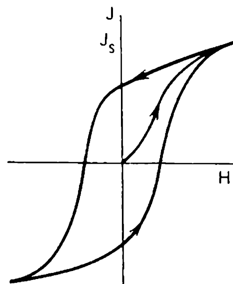


Fig. 10.2. Dépendance entre *J* et *H* d'un ferromagnétique lors de la réaimantation

types de magnétiques et l'intensité du champ est linéaire (fig. 10.1). Il convient de noter, pourtant, que pour les paramagnétiques la relation linéaire *J* (*H*) est observée seulement dans le domaine des champs faibles et aux températures élevées. Dans des champs forts et aux températures basses *J* (*H*) atteint progressivement la saturation. Dans les diamagnétiques, tout comme dans les paramagnétiques, l'aimantation est nulle en l'absence du champ magnétique.

En plus des dia- et paramagnétiques il existe un grand groupe de matériaux possédant une *aimantation spontanée*, i.e. non nulle même en l'absence de champ magnétique. Ce groupe porte le nom de *ferromagnétiques*. Leur relation *J* (*H*) est une fonction non linéaire et le cycle total de réaimantation est décrit par la courbe d'*hystérésis* (fig. 10.2). La susceptibilité de ces corps dépend de **H**.

L'induction magnétique **B** est liée à l'intensité magnétique **H** par la relation

$$\mathbf{B} = \mu\mu_0\mathbf{H}. \tag{10.3}$$

Notons que dans plusieurs matériaux les directions de **B** et **H** ne coïncident pas, μ est alors un tenseur. Dans ce qui suit nous examinerons seulement les matériaux isotropes tels que μ soit un nombre premier.

Attirons l'attention sur le fait que la susceptibilité magnétique μ des magnétiques est analogue à la susceptibilité ε des diélectriques.

Pour l'induction magnétique on peut écrire:

$$\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H} + \mu_0\mathbf{J}. \tag{10.4}$$

On en tire, compte tenu de (10.2) et (10.3):

$$k_{\mathrm{m}} = \mu - 1. \tag{10.5}$$

Ceci est également une analogie de l'expression correspondante de la théorie des diélectriques.

Passons maintenant à la discussion de la nature du dia- para- et ferromagnétisme. Notons encore à cet effet que l'activité magnétique est manifestée par tous les corps sans exception. Donc, ce sont les particules élémentaires constitutives de tout atome qui sont responsables des propriétés magnétiques. Ces particules ce sont les neutrons, les protons et les électrons. L'expérience montre que le moment magnétique du noyau composé de protons et de neutrons est à peu près de trois ordres inférieur au moment magnétique de l'électron. C'est pourquoi en discutant des propriétés magnétiques des solides on néglige ordinairement les moments magnétiques des noyaux. Il ne faut pourtant pas penser que le magnétisme nucléaire ne joue, en général, aucun rôle. Il existe plusieurs phénomènes (par exemple, la résonance magnétique nucléaire) dans lesquels ce rôle est très important.

Un cours de physique atomique enseigne que l'apport au moment magnétique résultant d'un atome libre est dû : a) aux moments magnétiques de spin des électrons ; b) aux moments magnétiques orbitaux liés aux mouvements des électrons autour du noyau. Les moments magnétiques de spin et les moments orbitaux M_S et M_L sont liés aux moments mécaniques correspondants P_S et P_L par des *rapports gyromagnétiques*:

$$\frac{M_S}{P_S} = -\frac{\mu_0 e}{m}; \quad \frac{M_L}{P_L} = -\frac{\mu_0 e}{2m}. \tag{10.6}$$

Les moments mécaniques P_S et P_L étant quantifiés, les moments magnétiques sont quantifiés eux aussi. Un quantum de moment magnétique est égal au *magnéton de Bohr* : $\mu_B = e\hbar/(2m) = 9{,}27 \cdot 10^{-24}$ A·m². Au moment mécanique total de l'atome déterminé comme la somme vectorielle $\mathbf{P}_j = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_S$ correspond le moment magnétique total M_j, dont les projections sur la direction du champ $\mathbf{H}$ sont déterminées par l'expression $M_{jH} = -m_j g \mu_B$. Ici m_j est un *nombre magnétique quantifié* ; g, le *facteur spectroscopique de Landé*, appelé également *facteur g*. Pour un magnétisme purement de spin $g = 2$; pour un magnétisme purement orbital, $g = 1$. Les moments magnétiques de spin et les moments orbitaux de tous les atomes et ions possédant des couches électroniques entièrement remplies sont

nuls. Il s'ensuit que le moment magnétique total est également nul. Les atomes et les ions à couches internes incomplètes (éléments de transition et terres rares), ainsi qu'à nombre impair d'électrons sur la couche de valence, ont un moment magnétique résultant différent de zéro. Un atome d'oxygène possède également un moment différent de zéro : le nombre de ses électrons est pair, mais les moments de spin de deux d'entre eux ne sont pas compensés.

10.2. Nature du diamagnétisme

Dans la classification des magnétiques nous avons rapporté aux diamagnétiques les matériaux dans lesquels l'aimantation **J** est dirigée dans le sens contraire à celui du champ magnétique **H**, et liée à **H** par une relation linéaire, alors que la grandeur k_m est constante, ne dépendant pas du champ. Puisque k_m est une grandeur négative, l'induction **B** d'un matériau diamagnétique est plus faible que dans le vide. A toutes les conditions dénombrées satisfont les matériaux dont les atomes et les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques propres. Leur aimantation est induite par un champ magnétique externe.

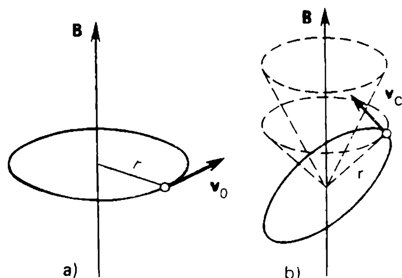


Fig. 10.3. Orbite électronique circulaire dans un champ magnétique

La nature physique du diamagnétisme peut être comprise sur la base du modèle classique de l'atome, dans lequel on admet que les électrons se déplacent autour du noyau sur des orbites fermées. Chaque orbite électronique est analogue à une spire parcourue par du courant. Le comportement de cette dernière est bien connu de la théorie de l'électromagnétisme. D'après la loi de Lenz, lorsque varie le flux magnétique qui traverse un circuit parcouru par un courant, dans ce circuit apparaît une force électromotrice de l'induction, et le courant se trouve modifié. Ceci fait apparaître un moment magnétique complémentaire dirigé de façon à contrecarrer le champ magnétique externe. Autrement dit, le moment magnétique induit est dirigé dans le sens opposé à celui du champ. A la différence d'une spire ordinaire parcourue par un courant, dans le circuit produit par un électron se déplaçant sur l'orbite la résistance est nulle. Il s'ensuit que le courant induit par le champ magnétique se conserve tant que le champ existe ; le moment diamagnétique est précisément le moment magnétique lié à ce courant.

Pour calculer la susceptibilité diamagnétique considérons une orbite électronique circulaire de rayon r (fig. 10.3, *a*). Notons ω_0 la vitesse angulaire de l'électron. Le moment magnétique orbital

(par analogie avec le courant i)

$$M = iS = -\frac{e\omega_0}{2\pi} S. \qquad (10.7)$$

Ici i est l'intensité dans le circuit ; S, l'aire de l'orbite. Ce qui vient d'être dit entraîne qu'avec la superposition du champ magnétique la vitesse angulaire change de $\Delta\omega$, ce qui conduit justement à l'apparition du moment diamagnétique

$$\Delta M = -\frac{eS}{2\pi} \Delta\omega. \qquad (10.8)$$

Si nous déterminons $\Delta\omega$, nous trouverons par là même le moment magnétique induit.

En l'absence du champ magnétique un électron est soumis à l'action de la force $F_0 = m\omega_0^2 r$, où m est la masse de l'électron. Plaçons l'orbite électronique dans un champ magnétique de sorte que le vecteur **B** soit perpendiculaire au plan de l'orbite. L'électron commence alors à subir l'action de la force de Lorentz supplémentaire $F_L = ev_0B$, dirigée également suivant le rayon. (Ici v_0 est la vitesse linéaire du mouvement de l'électron ; B, l'induction du champ.) La force centripète résultante $F = m\omega_1^2 r$ représente la somme $F_0 + F_L$, où $m\omega_1^2 r = m\omega_0^2 r + ev_0B$. Récrivons cette relation sous la forme

$$m(\omega_1^2 - \omega_0^2) r = mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) = ev_0B.$$

Il est clair que la vitesse angulaire ω_1 ne peut pas différer beaucoup de ω_0. De la sorte

$$mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) \approx mr\,\Delta\omega\, 2\omega_0 = ev_0B = e\omega_0 rB.$$

On en tire :

$$\Delta\omega = eB/(2m). \qquad (10.9)$$

On voit que le champ magnétique amène une variation de la vitesse angulaire de l'électron sur l'orbite, proportionnelle à l'induction du champ. Puisque le rayon de l'orbite et la vitesse de rotation de l'électron ne figurent pas dans l'expression (10.9), $\Delta\omega$ est la même pour toute orbite. Si l'orbite est inclinée au champ (fig. 10.3, b), i.e. si l'angle entre le vecteur **B** et le plan de l'orbite n'est pas égal à 90°, sous l'action du champ l'orbite subit une précession. La normale au plan de l'orbite décrit à la pulsation $\Delta\omega$ un cône par rapport à la direction de **B**. La grandeur $\Delta\omega$ s'appelle *précession de Larmor*.

La figure 10.3, b montre que sous l'action de la précession l'orbite d'un électron effectue un mouvement circulaire supplémentaire autour de la direction du champ. C'est justement ce qui produit le moment magnétique qui se calcule aisément en combinant (10.8)

et (10.9):

$$\Delta M = -\frac{e^2 S}{4\pi m} B. \tag{10.10}$$

Le moment magnétique ΔM_a d'un atome à électrons multiples se compose des moments des orbites électroniques isolées. Si un atome compte Z électrons, alors

$$\Delta M_a = -\frac{Ze^2\pi \langle a^2 \rangle}{4\pi m} B = -\frac{Ze^2 \langle a^2 \rangle}{4m} B. \tag{10.11}$$

Ici $\langle a^2 \rangle$ est le carré moyen de la distance des électrons de l'axe qui passe par le noyau parallèlement au champ. Pour un atome à symétrie sphérique $\langle a^2 \rangle = {}^2/_3 \langle r^2 \rangle$. Donc

$$\Delta M_a = -\frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{6m} B.$$

Si le volume unité d'un corps compte N atomes, alors l'aimantation

$$J = N \Delta M_a = -\frac{NZe^2 \langle r^2 \rangle}{6m} B. \tag{10.12}$$

On en tire l'expression de la susceptibilité diamagnétique (pour un volume unité):

$$k_m = \frac{\mu_0 J}{B} = -\frac{N\mu_0 Ze^2 \langle r^2 \rangle}{6m}. \tag{10.13}$$

(10.13) entraîne que la susceptibilité diamagnétique ne dépend pas de la température et croît en raison directe du numéro d'ordre de l'élément. Ceci est en bon accord avec l'expérience. En posant $N = 5 \cdot 10^{22}$ cm^{-3}; $r = 10^{-8}$ cm, on obtient $k_m \approx -Z \cdot 10^{-6}$.

Le diamagnétisme étant lié dans les atomes au mouvement orbital des électrons, il est inhérent à tous les matériaux sans exception, i.e. c'est une propriété magnétique universelle. Il est présent dans tous les matériaux indépendamment de leur état d'agrégat ou de la structure. Toutefois, il est souvent dominé par les effets magnétiques plus forts que sont le paramagnétisme et le ferromagnétisme.

Pour calculer la susceptibilité diamagnétique (10.13) on supposait que tous les électrons d'un solide sont liés à leurs atomes. Ceci est évidemment vrai pour les diélectriques. Pourtant, les métaux, ainsi que les semi-conducteurs possèdent aux températures élevées des électrons de conduction. Le gaz électronique manifeste lui aussi une activité magnétique. Aussi, en calculant la susceptibilité magnétique des solides possédant des électrons de conduction faut-il tenir compte non seulement de la susceptibilité des carcasses atomiques mais encore de la susceptibilité magnétique du gaz électronique. La question du comportement des électrons de conduction sera discutée plus loin, alors que maintenant nous allons examiner la nature du paramagnétisme.

10.3. Nature du paramagnétisme

L'aimantation des paramagnétiques à la différence des diamagnétiques est dirigée dans le sens du champ, i.e. $k_m > 0$. La susceptibilité paramagnétique dépend de la température

$$k_m = C/T. \quad (10.14)$$

Cette loi a été établie par Pierre Curie et porte son nom. La grandeur C est une constante qui s'appelle *constante de Curie*.

Le paramagnétisme est propre

1) aux atomes et molécules à nombre impair d'électrons (par exemple, aux atomes libres des éléments alcalins, aux molécules de l'oxyde d'azote NO, à certains radicaux organiques libres). Ces atomes et molécules possèdent un moment magnétique de spin non compensé ;

2) aux atomes et ions libres à couches internes incomplètes (par exemple, aux éléments de transition Fe, Co, Ni, etc., ainsi qu'aux terres rares). Dans ce cas à chaque atome ou ion est lié un moment magnétique dû à la non-compensation des spins d'un ou de plusieurs électrons de la couche incomplète *d* ou *f*. Dans plusieurs cas le paramagnétisme est découvert dans des solides composés des atomes mentionnés ;

3) à certaines molécules à nombre pair d'électrons (par exemple, O_2 et S_2). Elles possèdent également un moment magnétique lié à la non-compensation des spins de deux électrons ;

4) aux défauts du réseau cristallin à nombre impair d'électrons. A titre d'exemple on peut citer les centres F des cristaux d'halogénures alcalins, les lacunes et les lacunes doubles (à l'état de charge défini) du silicium, etc. ;

5) aux métaux.

La théorie de la susceptibilité magnétique a été élaborée par P. Langevin. En le suivant considérons un milieu dont un volume unité contient N atomes. Supposons que chaque atome possède un moment magnétique permanent **M** et que l'interaction entre les moments magnétiques n'existe pas. En l'absence du champ magnétique l'orientation de ces moments est aléatoire, de sorte que l'aimantation résultante est nulle. Lors de l'application d'un champ magnétique ces moments s'orientent dans la direction du champ. Il en résulte une aimantation orientée suivant le champ. L'action de l'orientation du champ est entravée par l'agitation thermique.

Le problème de calcul du moment magnétique résultant d'un champ magnétique est parfaitement analogue à celui de l'établissement du moment dipolaire électrique d'un diélectrique possédant des dipôles dans le champ électrique. L'énergie du « dipôle magnétique » **M** dans le champ magnétique d'induction **B**

$$U = -MB\cos\theta = \mu_0 MH\cos\theta, \quad (10.15)$$

où θ est l'angle entre les vecteurs **M** et **B** (fig. 10.4). Elle est minimale pour $\theta = 0$.

Le moment magnétique d'un matériau se compose des projections des moments magnétiques des atomes isolés sur la direction du champ. D'une façon analogue à la description de la polarisation dipolaire thermique, écrivons la valeur moyenne de la projection du moment magnétique :

$$\langle M\rangle = \langle M\cos\theta\rangle = M\,\frac{\int\limits_0^\pi \cos\theta\, e^{MB\cos\theta/(k_B T)}\sin\theta\, d\theta}{\int\limits_0^\pi e^{MB\cos\theta/(k_B T)}\sin\theta\, d\theta}. \qquad (10.16)$$

Son calcul amène le résultat connu :

$$\langle M\rangle = M\left(\coth\beta - \frac{1}{\beta}\right) = ML(\beta). \qquad (10.17)$$

Ici, comme auparavant, $L(\beta)$ est la fonction de Langevin et $\beta = MB/(k_B T)$. L'aimantation résultante

$$J = N\langle M\rangle = NML(\beta). \qquad (10.18)$$

Dans le Ch. 8 nous avons dit que pour $\beta \ll 1$ la fonction $L(\beta) \approx \beta/3$. De la sorte

$$J = \frac{NM^2}{3k_B T}B. \qquad (10.19)$$

On en tire pour la susceptibilité paramagnétique :

$$k_m = \frac{\mu_0 J}{B} = \frac{N\mu_0 M^2}{3k_B T}. \qquad (10.20)$$

On voit que k_m est inversement proportionnelle à la température, ce qui s'accorde parfaitement avec l'expression (la loi de Curie). La constante de Curie $C = N\mu_0 M^2/(3k_B)$.

Les expressions (10.19) et (10.20) sont obtenues dans l'hypothèse $\beta \ll 1$ de champs faibles et de températures pas trop basses. Cette condition est presque toujours observée. Ce n'est que dans des champs très forts et à basses températures que $\beta \gg 1$ et que les relations (10.19) et (10.20) ne sont pas observées. Si $\beta \to \infty$, alors $\coth\beta \to 1$, $L(\beta) \to 1$ et l'aimantation atteint progressivement la saturation : $J \to J_s = NM$. Dans ces conditions tous les moments magnétiques des atomes s'orientent strictement dans le sens du champ. Ce résultat est également en bon accord avec l'expérience.

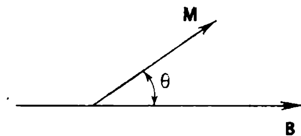


Fig. 10.4. Moment magnétique d'un atome dans un champ magnétique

En même temps, la formule (10.18) à partir de laquelle on a obtenu l'expression de la susceptibilité paramagnétique, contredit

à la troisième loi de la thermodynamique. Avec $T \to 0$ K l'entropie du système doit tendre vers zéro. Dans le cadre du modèle classique du paramagnétisme de Langevin le calcul de l'entropie conduit à $S \to -\infty$ avec $T \to 0$ K. Cette contradiction est due au fait que la formule (10.18) a été déduite sans prendre en considération la quantification spatiale des moments magnétiques. Pour en tenir compte il faut admettre que la variation de $\cos\theta$ de (10.16) est discrète et non pas continue.

Nous avons déjà noté que les projections du moment magnétique sur la direction du champ magnétique $M_{jH} = m_j g\mu_B$. Ici le nombre quantique magnétique m_j peut prendre $2j+1$ valeurs: $j, j-1, \ldots, -j$. Tenant compte de ceci écrivons la valeur moyenne de la projection du moment magnétique sur la direction du champ sous la forme:

$$\langle M_{jH}\rangle = \frac{g\mu_B \sum\limits_{m_j=-j}^{+j} m_j \exp\left(\frac{g\mu_B B}{k_B T} m_j\right)}{\sum\limits_{m_j=-j}^{+j} \exp\left(\frac{g\mu_B B}{k_B T} m_j\right)}. \tag{10.21}$$

Après avoir calculé la somme, on obtient l'expression suivante:

$$\langle M_{jH}\rangle = g\mu_B j B_j\left(\frac{jg\mu_B}{k_B T} B\right) = g\mu_B j B_j(\beta), \tag{10.22}$$

où on a introduit les notations:

$$\beta = jg\mu_B B/k_B T, \tag{10.23}$$

$$B_j(\beta) = \frac{2j+1}{2j}\coth\frac{2j+1}{2j}\beta - \frac{1}{2j}\coth\frac{\beta}{2j}. \tag{10.24}$$

La fonction $B_j(\beta)$ est la *fonction de Langevin généralisée*, appelée également *fonction de Brillouin*. En utilisant (10.22) on trouve sans peine l'aimantation:

$$J = Ng\mu_B j B_j(\beta). \tag{10.25}$$

Pour $j \to \infty$ (10.25) se transforme en formule classique de Langevin (10.18). En effet, si $j \to \infty$, alors $\coth[\beta/(2j)] \approx 2j/\beta + \ldots$ Par conséquent,

$$\frac{1}{2j}\coth\frac{\beta}{2j} \to \frac{1}{\beta} \quad \text{et} \quad B_\infty(\beta) \to \coth\beta - \frac{1}{\beta} = L(\beta).$$

Si le moment magnétique d'un atome est conditionné par le seul spin de l'électron (pas de moment orbital), le nombre possible d'orientations du moment dans le champ magnétique diminue jusqu'à deux ($L = 0$; $j = S = \pm 1/2$). Dans ces conditions, (10.25)

se met sous une forme plus simple:

$$J = Ng\mu_B \frac{1}{2} \operatorname{th} \left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right). \tag{10.26}$$

Dans le cas des champs faibles et des températures pas trop basses ($\beta \ll 1$) pour la susceptibilité paramagnétique on tire de (10.25):

$$k_m = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g^2 j (j+1)}{3k_B T}. \tag{10.27}$$

Cette expression n'est autre que la loi de Curie. Tout comme dans ce qui précède, la constante de Curie $C = N\mu_0 M^2/(3k_B)$, et seulement M^2 est remplacé par $\mu_B^2 g^2 j (j+1)$.

En déterminant C d'après l'expérience pour des valeurs connues de μ_0, k_B et N, on peut calculer le nombre effectif de magnétons de Bohr (p_{ef}), qui reviennent à un atome d'un paramagnétique:

$$p_{ef} = g\sqrt{j (j+1)}. \tag{10.28}$$

Dans les champs forts et aux températures très basses, l'aimantation atteint la saturation:

$$J = Ngj\mu_B. \tag{10.29}$$

Etant donné que dans ce cas $\beta \to \infty$, il vient $\coth \frac{2j+1}{2j} \beta \to 1$, $\coth \frac{\beta}{2j} \to 1$ et $B_j(\beta) \to 1$.

Examinons maintenant plus en détail la question de la nature des moments magnétiques qui contribuent au paramagnétisme. Nous avons déjà dit que le moment magnétique d'un atome libre représente une somme vectorielle aussi bien des moments orbitaux que des moments de spin de tous les électrons. Le moment magnétique résultant des atomes à couches complètes est nul. Ces atomes sont diamagnétiques.

Le paramagnétisme est manifesté par les atomes qui possèdent des spins non appariés ou un moment d'impulsion non compensé, i.e. par les atomes à nombre impair d'électrons ou à couche interne partiellement remplie. L'allure du remplissage des couches électroniques est définie par les **règles de Hund**. D'après ces règles, les spins des électrons de la couche se composent toujours l'un avec l'autre de façon à donner les valeurs maximales possibles du moment cinétique et du moment magnétique.

Considérons, par exemple, le remplissage de la couche d. Cette couche rend possibles 10 états: 5 à spin dirigé vers le haut et 5 à spin dirigé vers le bas. Si la couche d possède 2, 3, 4 ou 5 électrons, leurs spins sont orientés dans la même direction, par exemple, vers le haut. Ceci assure au moment de spin une valeur maximale. D'après les règles de Hund, le sixième électron peut avoir un spin dirigé vers le bas. Ceci concerne également les sixième, septième, huitième, neuvième et dixième électrons. Le principe de Pauli n'admettant pas qu'à l'instant donné deux électrons à spin de même orientation se trouvent au même site les électrons à spins parallèles sont séparés dans l'espace.

Le *Tableau 10.1* emprunté à l'ouvrage de C. Kittel compare les valeurs expérimentales du nombre effectif des magnétons de Bohr des ions des éléments de transition du groupe de fer (l'étude portait sur des sels correspondants) avec les calculs d'après la formule (10.28). On voit que pour les sels des éléments de transition les valeurs expérimentales du moment magnétique s'accordent mieux avec les valeurs théoriques prédites par la formule $p = 2\sqrt{S(S+1)}$, et non pas par la formule (10.28). Ceci prouve que dans ce cas le moment orbital est en quelque sorte tout à fait absent. On dit dans cette situation que les moments orbitaux sont « gelés ».

Tableau 10.1

Nombre effectif des magnétons de Bohr pour les ions du groupe de fer

Ion	Configuration	$p=g\sqrt{j(j+1)}$	p_{ef}	$p=2\sqrt{S(S+1)}$
Tc^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	1,55	1,8	1,73
V^{3+}	$3d^2$	1,63	2,8	2,83
Ce^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	0,77	3,8	3,87
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	0	4,9	4,90
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	5,92	5,9	5,92
Fe^{2+}	$3d^6$	6,70	5,4	4,90
Co^{2+}	$3d^7$	6,63	4,8	3,87
Ni^{2+}	$3d^8$	5,59	3,2	2,83

10.4. Diamagnétisme et paramagnétisme des solides

Dans les paragraphes précédents nous avons examiné les diamagnétiques et les paramagnétiques qui, au fond, constituent un gaz raréfié. On supposait que chaque atome ne dépend pas des autres. Ceci a permis d'éviter les complications liées à l'interaction interatomique. En même temps les données du *Tableau 10.1* témoignent que dans le cas des solides il faut tenir compte de plusieurs effets supplémentaires.

Divisons par convention tous les corps en métaux et non-métaux. Supposons que le réseau cristallin est constitué d'atomes ne possédant pas de couches internes incomplètes. Dans le cas des métaux, tout comme dans celui des non-métaux, le réseau manifeste le diamagnétisme. La proximité des autres atomes n'influe pas sur le moment diamagnétique des couches internes remplies. C'est pourquoi la contribution des couches au moment magnétique résultant est la même que celle des atomes isolés.

Si dans un cristal non métallique il y a des atomes à couches internes partiellement remplies, le corps est un paramagnétique.

Cependant, dans un cristal le moment magnétique des couches incomplètes peut différer du moment d'un atome isolé. Il est donc impossible dans la plupart des cas de trouver le moment paramagnétique d'un cristal en sommant les moments de tous les atomes libres qui en font partie.

D'après la classification proposée par J. Van Vleck parmi les non-métaux il faut distinguer trois types de paramagnétiques cristallins.

1. *Cristaux à faible liaison interatomique.* On y rapporte les solides dans lesquels la liaison entre les ions est si faible que le moment paramagnétique peut se calculer en sommant les moments des atomes libres (comme dans un gaz). A cette condition satisfont de nombreux sels des terres rares.

2. *Cristaux à moments orbitaux « gelés ».* Ici les interactions interatomiques « gèlent » les moments orbitaux, alors que les moments de spin restent pratiquement libres. C'est la situation que présentent la plupart des sels des métaux du groupe de transition du fer.

3. *Cristaux à moments orbitaux et de spin « gelés ».* A ce type de corps on rapporte les cristaux dans lesquels la liaison magnétique interne est si forte que les forces interatomiques « gèlent » aussi bien le moment orbital que le moment de spin. Ce cas est réalisé dans les sels des métaux de transition du groupe du platine et du groupe du palladium.

La contribution à la susceptibilité magnétique des métaux est apportée en plus des carcasses atomiques, par les électrons de conduction collectivisés situés dans les nœuds du réseau. Les données expérimentales témoignent, par exemple, que tous les métaux alcalins sont paramagnétiques. De plus, leur susceptibilité ne dépend pas de la température. Puisque le réseau des métaux alcalins est diamagnétique, le paramagnétisme ne peut être dû qu'au paramagnétisme du gaz électronique. L'indépendance du paramagnétisme des métaux alcalins par rapport à la température implique l'indépendance par rapport à la température de la susceptibilité paramagnétique du gaz électronique.

Le paramagnétisme du gaz électronique est lié à la présence dans les électrons du moment magnétique de spin égal au magnéton de Bohr. Dans le champ magnétique les moments magnétiques de spin s'orientent surtout suivant le champ en créant le moment magnétique résultant. Si le calcul de ce dernier se fait d'après les idées classiques, on obtient que la dépendance de la susceptibilité paramagnétique par rapport à la température obéit à la loi de Curie. Le résultat correct est donné par la théorie élaborée par Pauli, qui tient compte de ce que dans le métal les électrons observent la statistique de Fermi-Dirac.

En l'absence de champ magnétique ($\mathbf{B} = 0$) à $T = 0$ K le moment magnétique résultant du gaz électronique est nul. Les électrons occu-

pent dans la bande de conduction tous les niveaux, le niveau de Fermi y compris, de sorte qu'à chaque niveau se trouvent deux électrons à spins d'orientations opposées. Ceci est illustré par la figure 10.5, *a*, où la bande de conduction est divisée en deux sous-bandes qui diffèrent par la direction des spins.

Avant le couplage du champ magnétique la fonction de densité des états $N_+(E)$ des électrons à spins dirigés vers le haut et la fonc-

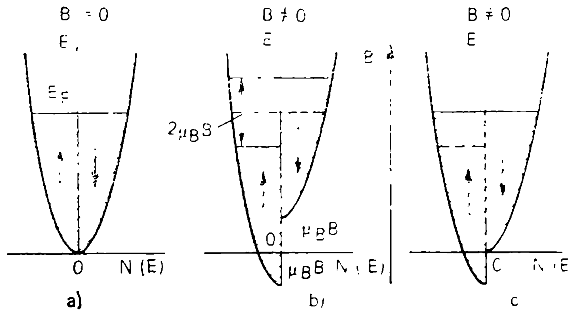


Fig. 10.5. Calcul de la susceptibilité paramagnétique des électrons de conduction.
En ordonnées est portée l'énergie des électrons, en abscisses, la densité des états. Les états occupés sont hachurés. Les flèches indiquent les directions des moments de spin magnétiques

tion $N_-(E)$ des électrons à spins dirigés vers le bas ont la forme des paraboles identiques. De plus

$$N_+(E) = N_-(E) = {}^1/_2 N(E).$$

Dans le champ magnétique $\mathbf{B} \neq 0$, la demi-bande dans laquelle les moments magnétiques de spin sont dirigés suivant le champ se déplace de $\mu_B B$ le long de l'axe E vers le bas, et la demi-bande à direction opposée des moments magnétiques de spin, vers le haut. De cette façon les deux demi-bandes se déplacent l'une par rapport à l'autre de $2\mu_B B$ (fig. 10.5, *b*). Le système tendant au minimum d'énergie, une partie des électrons de la demi-bande droite passera dans la demi-bande gauche, en changeant ainsi la direction du spin (fig. 10.5, *c*). Il en résulte un moment magnétique dirigé suivant le champ:

$$M = \mu_B (N_+ - N_-), \tag{10.30}$$

où $(N_+ - N_-)$ est le nombre d'électrons migrés:

$$(N_+ - N_-) \approx N_+(E_F)\, \Delta E = N_+(E_F)\, \mu_B B. \tag{10.31}$$

Si l'on connaît l'expression de la densité des états, la susceptibilité paramagnétique du gaz électronique est obtenue sans peine:

$$k_m^{\text{él}} = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \approx \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F}. \tag{10.32}$$

Ici N est le nombre d'électrons de conduction dans un volume unité de métal; T_F, la température de la dégénérescence du gaz électronique. Par définition

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B}\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{2/3}. \qquad (10.33)$$

Etant donné que $T_F \gg T_{fus}$ (où T_{fus} est la température de la fusion du métal), k_m ne dépend pas de la température, puisque $k_BT \ll T_F$.

La valeur de la susceptibilité paramagnétique calculée d'après (10.32) n'est que légèrement plus grande que la susceptibilité diamagnétique des couches internes remplies des atomes. C'est pourquoi la susceptibilité magnétique totale des métaux normaux, i.e. des métaux de non-transition, est légèrement plus grande que zéro. Plus même, il y a plusieurs métaux qui malgré la contribution paramagnétique du gaz électronique sont dans l'ensemble diamagnétiques. Ceci est illustré par le *Tableau 10.2*.

Tableau 10.2

Susceptibilité magnétique des métaux normaux

Métal	Numéro atomique de l'élément	$k_m \cdot 10^6$	Métal	Numéro atomique de l'élément	$k_m \cdot 10^6$
Li	3	+1,89	Cd	48	−1,52
Na	11	+0,68	Hg	80	−2,25
K	19	+0,47	Al	13	+1,67
Rb	37	+0,33	Ga	31	−1,84
Cs	55	+0,42	In	49	−0,8
Cu	29	−0,76	α-Ti	81	−3,37
Ag	47	−2,1	Sn (blanc)	50	+0,276
Au	79	−29	Sn (gris)	50	−0,184
Be	4	−1,83	Pb	82	−1,36
Mg	12	+0,95	As	33	−0,42
Ca	20	+1,7	Sb	51	−5,9
Sr	38	+2,65	Te	52	−2,0
Ba	56	+0,56	Bi	83	−13,0
Zn	30	−1,24			

L'une des raisons du diamagnétisme résultant de certains métaux est que par suite d'une faible densité des états le paramagnétisme du gaz électronique de ces métaux n'est pas grand [voir (10.31)]. Il en est ainsi, par exemple, pour le béryllium. Les atomes de ce métal possèdent chacun deux électrons de valence. De cette façon sa bande

de valence est entièrement remplie. Si elle n'était pas recouverte par la bande permise suivante, le béryllium serait un diélectrique. Ses propriétés métalliques sont liées au recouvrement des bandes. Ce recouvrement existe, mais il n'est pas grand, et la densité des états au niveau de Fermi n'est pas grande non plus. C'est pourquoi la susceptibilité paramagnétique du gaz électronique est faible et le béryllium manifeste du diamagnétisme.

Une autre cause du diamagnétisme résultant des métaux est le grand nombre d'orbites électroniques de leurs atomes et les grands rayons de ces orbites (Cu, Ag, Au, Zn, Ga, etc.).

Notons, enfin, que les électrons de conduction manifestent non seulement du paramagnétisme, mais encore du diamagnétisme. D'après la théorie classique le diamagnétisme du gaz électronique doit être nul. On aboutit à cette idée, par exemple à partir des considérations énergétiques. Le champ magnétique incurve la trajectoire des électrons de conduction sans changer pour autant le module de leur vitesse. Aussi, lorsque le champ magnétique est-il couplé, l'énergie cinétique des électrons ne change pas.

La prise en considération des propriétés quantiques de l'électron a permis à L. Landau de découvrir le *diamagnétisme du gaz électronique.* Il a montré que la susceptibilité diamagnétique de celui-ci

$$k^{\text{él}} = -N\mu_0\mu_B^2/(2k_BT_F), \tag{10.34}$$

i.e. elle vaut un tiers de sa susceptibilité paramagnétique. Par conséquent, la susceptibilité magnétique totale du gaz électronique

$$k_m = N\mu_0\mu_B^2/(k_BT_F). \tag{10.35}$$

En conclusion notons que pour de nombreux paramagnétiques solides la dépendance entre leur susceptibilité magnétique et la température est décrite non pas par la loi de Curie, mais par la **loi de Curie-Weiss**:

$$k_m = C/(T - \theta). \tag{10.36}$$

Ici θ est une température positive ou négative. La relation de la forme (10.36) est liée à l'apparition dans ces corps à $T \neq 0$ K du ferromagnétisme ou de l'antiferromagnétisme.

10.5. Ferromagnétisme. Champ moléculaire de Weiss

Dans la classification des magnétiques nous avons noté qu'on rapporte aux ferromagnétiques les corps possédant une aimantation spontanée, i.e. différente de zéro même en l'absence de champ magnétique externe. Le ferromagnétisme est propre seulement aux cristaux de neuf éléments chimiques; ce sont les trois métaux à cou-

ches $3d$ (Fe, Co, Ni) et les six métaux à couches $4f$ (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). Cependant, il existe un nombre énorme d'alliages et de combinaisons chimiques ferromagnétiques. Tous ces matériaux possèdent une structure cristalline diverse, ils se distinguent par les valeurs de l'aimantation de saturation et par d'autres propriétés. L'unique indice général pour les ferromagnétiques est la présence des atomes à couches d ou f incomplètes. Ces atomes, comme nous l'avons noté plus haut, possèdent un moment magnétique non compensé. La présence de l'aimantation spontanée témoigne que les moments magnétiques des atomes sont orientés non pas d'une façon aléatoire, comme dans un paramagnétique, mais sont alignés parallèlement l'un à l'autre.

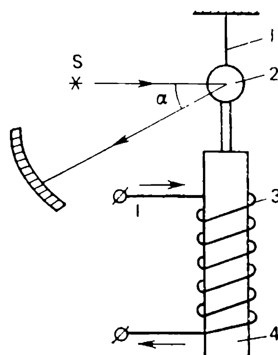


Fig. 10.6. Schéma de l'expérience d'Einstein-de Haas :

1, fil de suspension élastique ; *2*, miroir ; *3*, solénoïde ; *4*, échantillon ferromagnétique ; S, source de lumière

Dans la description des moments magnétiques des sels paramagnétiques des éléments de transition nous avons noté que les moments orbitaux des électrons de la couche $3d$ sont « gelés ». Il convient donc de s'attendre que le ferromagnétisme est lié à l'ordre des moments de spin. Cette hypothèse a été avancée en 1892 par le savant russe B. Rosing, puis confirmée par les expériences d'Einstein-de Haas et de Barnett, réalisées en 1915. Dans l'expérience d'Einstein et de de Haas schématisée sur la figure 10.6, on a observé la rotation d'un échantillon ferromagnétique (i.e. l'apparition d'un moment mécanique) provoquée par la variation du moment magnétique produit par un champ magnétique extérieur. La variation du moment magnétique de l'échantillon cylindrique *4* a été réalisée en faisant passer le courant par le solénoïde *3*. L'échantillon tournait alors en enroulant le fil *1*. D'après l'angle α on pouvait établir le rapport gyromagnétique. Il s'est avéré que

$$M/P = -\mu_0 e/m,$$

i.e. qu'il coïncide avec le rapport gyromagnétique du moment mécanique de spin et du moment magnétique de l'électron.

Barnett, au contraire, a observé l'aimantation d'une barre de fer animée d'une rotation rapide. Le rapport M/P établi d'après cette expérience coïncidait également avec le rapport gyromagnétique des moments de spin. De cette façon, il est clair que dans les ferromagnétiques les moments magnétiques de spin non compensés des atomes à couches internes non complètes sont mis en ordre. Quelle est la nature de cette mise en ordre magnétique?

Pour expliquer l'existence d'un moment magnétique spontané P. Weiss a émis l'hypothèse sur l'existence dans un ferromagnétique d'un *champ moléculaire interne* $\mathbf{B}_i$. D'après Weiss, ce champ, de même qu'un champ magnétique externe $\mathbf{B}$ d'un paramagnétique, produit dans un cristal de ferromagnétique lorsque $\mathbf{B} = 0$ l'alignement parallèle des moments magnétiques des atomes. On suppose que le champ $\mathbf{B}_i$ est proportionnel à l'aimantation:

$$\mathbf{B}_i = \lambda\mu_0\mathbf{J}. \tag{10.37}$$

La grandeur λ s'appelle *constante du champ moléculaire.*

De la sorte, dans un ferromagnétique le champ total subi par un atome:

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \lambda\mu_0\mathbf{J}. \tag{10.38}$$

Maintenant il n'est plus compliqué de trouver la susceptibilité magnétique. Il faut examiner le comportement des moments magnétiques des atomes $\mathbf{M}$ dans le champ magnétique $\mathbf{B}_{\text{eff}}$. Le résultat est déjà connu, si l'on tient compte de la formule (10.26) obtenue dans ce qui précède en y remplaçant $\mathbf{B}$ par $\mathbf{B}_{\text{eff}}$. Pour des champs faibles et des températures pas trop basses on obtient approximativement

$$J = \frac{NM^2}{3k_BT}(B + \lambda\mu_0 J). \tag{10.39}$$

où $M^2 = \mu_B^2 g^2 j(j+1)$. On en tire

$$J = \frac{NM^2B}{3k_BT\left(1 - \lambda\mu_0\frac{NM^2}{3k_BT}\right)} = \frac{NM^2B}{3k_B\left(T - \frac{N\lambda\mu_0M^2}{3k_B}\right)} \tag{10.40}$$

ou

$$k_m = \frac{NM^2\mu_0}{3k_B\left(T - \frac{N\lambda\mu_0M^2}{3k_B}\right)} = \frac{C}{T-\theta}. \tag{10.41}$$

Ici comme dans ce qui précède $C = N\mu_0M^2/(3k_B)$, et le paramètre $\theta = N\lambda\mu_0M^2/(3k_B)$ ayant la dimension de la température s'appelle température de Curie. L'expression (10.41) représente la loi de Curie-Weiss.

Analysons ce qui se produit si dans la formule (10.41) on pose $T \leqslant \theta$. Il semble que la susceptibilité magnétique k_m devient alors infinie (avec $T = \theta$), puis négative. Pour répondre à la question qu'est-ce qui se passe réellement il faut revenir à la relation (10.26) et résoudre l'équation:

$$J = N\langle M\rangle = \frac{1}{2}Ng\mu_B \operatorname{th}\left[\frac{g\mu_B}{2k_BT}(B + \lambda\mu_0 N\langle M\rangle)\right]. \tag{10.42}$$

Ici comme dans l'écriture de l'expression (10.26) on suppose que le moment magnétique de l'atome est conditionné seulement par le spin de l'électron.

Soit $B = 0$. Pour $T > \theta$ l'équation (10.42) possède une solution $\langle M \rangle = 0$. De cette façon, avec $T > \theta$ le ferromagnétique se comporte comme un paramagnétique ordinaire. Pour $T < \theta$ apparaît encore une solution : $\langle M \rangle \neq 0$. Cette deuxième racine de l'équation (10.42) peut être trouvée graphiquement (fig. 10.7). Le moment magnétique résultant d'un volume unité, i.e. l'aimantation, tend avec $T \to 0$ K vers la valeur :

$$J_s = N g \mu_B/2. \qquad (10.43)$$

Cela signifie que tous les spins sont alignés parallèlement : on est en présence d'un ordre ferromagnétique (en l'absence du champ magnétique externe). Avec l'augmentation de la température l'aimantation spontanée diminue pour disparaître à la température de Curie. Ce comportement s'accorde bien avec l'expérience. L'introduction par Weiss d'un champ moléculaire interne a permis d'expliquer de nombreuses propriétés des ferromagnétiques. Toutefois, la nature du champ lui-même restait longtemps inconnue. L'hypothèse d'après laquelle les forces qui orientent les moments magnétiques de spin sont d'une origine purement magnétique, a été expérimentalement refutée par Y. Dorfman en 1927.

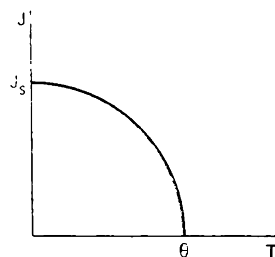


Fig. 10.7. Relation entre l'aimantation spontanée d'un ferromagnétique et la température

10.6. Expérience de Dorfman

Si le champ de Weiss est réellement d'une nature magnétique, il doit être très grand. L'énergie d'interaction de ce champ avec le moment magnétique de l'atome est égale à peu près à l'énergie thermique moyenne qui revient à un atome au point de Curie (puisque à $T = \theta$ l'ordre magnétique est détruit). Pour de nombreux ferromagnétiques la température de Curie est de quelques centaines ou même dépasse un millier de degrés Kelvin. Ainsi

$$E_{in} \approx k_B\theta \approx 1{,}38\cdot10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\cdot10^3\ \mathrm{K} = 1{,}38\cdot10^{-20}\ \mathrm{J}.$$

Puisque $E_{in} \approx \mu_B B_i$:

$$B_i = \frac{1{,}38\cdot10^{-20}\mathrm{J}}{0{,}927\cdot10^{-23}\mathrm{J/T}} \approx 10^3\ \mathrm{T}.$$

Y. Dorfman a tenté de mesurer B_i. Le schéma de son expérience est représenté en deux projections sur la figure 10.8. Un pinceau étroit d'électrons émis par la source *1* passait à travers une feuille mince ($d \approx 20\ \mu$) de nickel *2* placée entre les pôles d'un électroaimant *4*. La plaque photographique *3* enregistrait la trace du pinceau. On supposait en montant l'expérience que si la feuille est aimantée à

saturation parallèlement à sa surface, dans tout l'échantillon l'orientation du champ moléculaire $\mathbf{B}_1$ doit être parallèle au champ extérieur $\mathbf{B}$, i.e. perpendiculaire à la vitesse des électrons dans le pinceau (fig. 10.8, *a*). Si ce champ interne $\mathbf{B}_1$ est d'une nature magnétique, le pinceau d'électrons, en passant par la feuille métallique, doit s'écarter sous l'action du champ global $\mathbf{B} + \mathbf{B}_1$. La trace des électrons sur le cliché doit alors se déplacer. Dans les conditions retenues par Dorfman, on s'attendait à obtenir un déplacement $b \approx 10$ mm (fig. 10.8, *b*). Or, il s'est avéré que l'écart du pinceau d'électrons

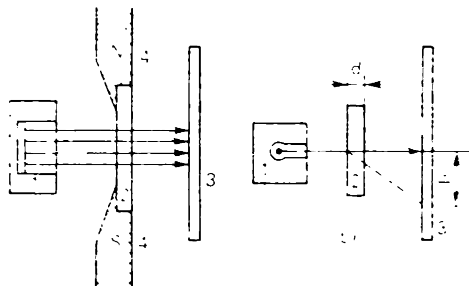


Fig. 10.8. Schéma de l'expérience de Dorfman :
1, source d'électrons ; *2*, feuille de nickel mince ; *3*, plaque photographique ; *4*, pôles de l'électroaimant

est notablement plus petit ($b \approx 0{,}3$ mm). Cet écart correspondait à l'action du champ $B \approx 1$T, i.e. à la valeur de l'induction magnétique dans l'échantillon. On en a tiré la conclusion sur la nature *non magnétique* du champ moléculaire de Weiss. Les expériences réalisées par la suite sur l'écart des électrons et des mésons dans les échantillons de fer et d'un alliage fer-cobalt ont complètement confirmé le résultat obtenu par Dorfman.

Aussi, restait-il à supposer que le champ $\mathbf{B}$ est d'une nature electrique. Or, dans le cadre de la théorie classique on n'a pas réussi à expliquer par des interactions électriques quelconques un phénomène qui semblait aussi purement magnétique que le ferromagnétisme. Ce problème n'a pu être résolu que par la mécanique quantique.

10.7. Interaction d'échange et son rôle dans le ferromagnétisme

Les expériences gyromagnétiques d'Einstein-de Haas et de Barnett ont montré que l'aimantation spontanée des ferromagnétiques est due au magnétisme de spin des électrons ; l'expérience de Dorfman a révélé que les interactions entre les électrons des atomes voisins à couches incomplètes, qui déterminent le ferromagnétisme, ont une nature non magnétique.

En 1928 Frenkel et un peu plus tard Heisenberg ont établi que le ferromagnétisme est une propriété particulière d'un système d'électrons en interaction *électrostatique*. En examinant le paramagnétisme du gaz électronique nous avons déjà vu que son énergie est liée de la façon la plus serrée à l'aimantation. Ceci est une conséquence du principe de Pauli. L'énergie d'un gaz électronique libre atteint le minimum lorsque les spins des électrons sont totalement compensés.

Frenkel et Heisenberg ont montré qu'en présence d'une forte interaction électrostatique entre les électrons l'état à orientation parallèle des spins (l'état magnétisé) peut s'avérer énergétiquement avantageux. Des calculs quantiques détaillés de l'interaction électrique de deux électrons, compte tenu de leur moment de spin, amènent la conclusion suivante. L'énergie résultante de l'interaction comporte en plus du terme coulombien purement classique, encore un terme quantique spécifique supplémentaire qui dépend de l'orientation mutuelle des spins. Cette énergie supplémentaire est dite *d'échange*. Dans le cas le plus simple de l'interaction de deux électrons on peut la mettre sous la forme:

$$E_{\text{éch}} = -A\,(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2), \tag{10.44}$$

où A est le paramètre dont la dimension est celle de l'énergie et qui s'appelle *intégrale d'échange*; $\boldsymbol{\sigma}_1$ et $\boldsymbol{\sigma}_2$, les vecteurs unités des spins. Si $A > 0$, au minimum d'énergie correspond l'orientation parallèle des spins: $(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) = 1$. Si $A < 0$, le minimum d'énergie est observé avec une orientation antiparallèle $(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) = -1$.

Pour le cas de l'interaction d'un grand nombre d'électrons (comme dans un solide) l'énergie d'échange peut être souvent exprimée sous une forme analogue à (10.44):

$$E_{\text{éch}} = -\sum_{i,\,j} A_{ij}\,(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j). \tag{10.45}$$

Ici $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$ sont les spins résultants des atomes en interaction.

Dans le cas le plus simple d'un système à deux électrons l'intégrale d'échange est la demi-différence des énergies des états singulet et triplet:

$$A = {}^1/_2\,(E_s - E_t). \tag{10.46}$$

Rappelons que l'état singulet est un état à spin résultant nul $S = 0$, et l'état triplet, à spin $S = 1$. Avec $A > 0$ on a $E_t < E_s$, et à l'état triplet fondamental les spins des deux électrons sont parallèles. Ce cas correspond à la mise en ordre ferromagnétique. Avec $A < 0$, c'est le contraire: $E_s < E_t$, donc les spins sont antiparallèles. Il s'agit alors d'antiferromagnétisme.

Pour expliquer les phénomènes de ferromagnétisme la théorie quantique recourt à deux approches principales. L'une d'elles est fondée sur le *modèle des électrons collectivisés* proposé par Frenkel,

qui observent la statistique de Fermi-Dirac. Ce modèle tient compte de l'interaction d'échange. On y montre qu'avec une certaine densité du gaz électronique il est possible de faire apparaître un état magnétisé spontané indépendamment du fait que dans ces conditions l'énergie cinétique des électrons augmente. Rappelons encore que l'augmentation de l'énergie cinétique est liée à l'impossibilité en vertu du principe de Pauli pour les électrons à spins parallèles d'occuper le même niveau énergétique. L'inversion du spin fait donc passer l'électron à un état d'énergie plus grande. Pourtant, il existe actuellement une opinion d'après laquelle le gaz des électrons de conduction n'est probablement en aucun cas ferromagnétique. La démonstration rigoureuse de ce fait pour le moment n'est pas trouvée. En même temps on n'a découvert en aucune expérience du ferromagnétisme dans des métaux qui ne contiennent pas des atomes ou des ions à couches *d* ou *f* incomplètes. L'apparition du ferromagnétisme dans un système des électrons à couches *d* ou *f* est liée à une densité des états anomalement élevée dans les bandes *d* et *f*.

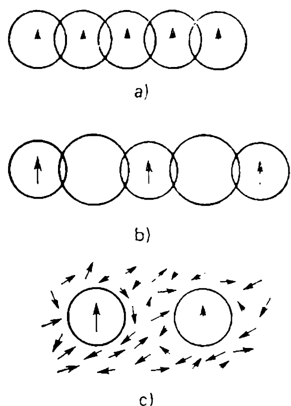


Fig. 10.9. Schématisation de l'échange direct (*a*), du superéchange (*b*) et de l'échange indirect (*c*)

La deuxième approche élaborée par Heisenberg suppose que les moments magnétiques qui forment une structure ferromagnétique (ou antiferromagnétique) ordonnée, sont *localisés* dans le voisinage des nœuds du réseau cristallin. Dans ce modèle le ferromagnétisme est lié à la mise en ordre des moments magnétiques des ions voisins à couches *d* ou *f* incomplètes. L'interaction d'échange des électrons des ions voisins a reçu le nom d'échange direct. Elle est liée au recouvrement des distributions de la charge des ions « magnétiques » différents (des ions à couches *d* ou *f* incomplètes). Or, dans de nombreux alliages et combinaisons chimiques les ions « magnétiques » sont séparés l'un de l'autre par un ion non magnétique (un ion dont toutes les couches électroniques sont complètement remplies). Dans ce cas l'interaction d'échange des ions « magnétiques » peut être réalisée par l'intermédiaire des électrons de l'ion non magnétique qui leur est commun. Cette forme d'échange porte le nom *de superéchange*.

S. Choubine et S. Vonsovski ont établi qu'en plus de l'échange direct et du superéchange le ferromagnétisme peut être produit par un *échange indirect* en électrons localisés, par l'intermédiaire des électrons de conduction. L'échange indirect est le plus caractéristique pour les métaux et alliages des terres rares. Les formes diverses de l'interaction d'échange sont schématisées sur la figure 10.9.

La valeur et le signe de l'intégrale d'échange dépendent de la distance entre les atomes. On le voit bien d'après l'expression de A obtenue en résolvant le problème de deux atomes dans une molécule d'hydrogène:

$$A = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}}\right) \psi_a^*(1)\,\psi_b(1)\,\psi_b^*(2)\,\psi_a(2)\,dV_1\,dV_2. \tag{10.47}$$

Ici ψ_a (1) est la fonction d'onde de l'électron *1* dans le champ du noyau de l'atome a; ψ_b (2), la fonction d'onde de l'électron *2* dans

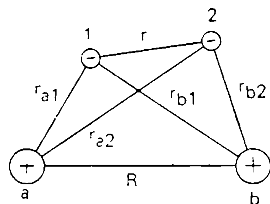


Fig. 10.10. Schématisation d'une molécule d'hydrogène

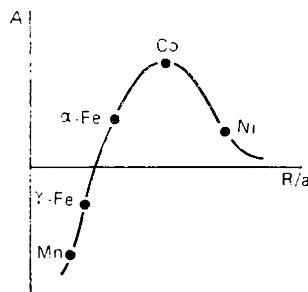


Fig. 10.11. Relation entre l'intégrale d'échange A et le rapport de la distance interatomique R au rayon a de la couche interne incomplète

le champ du noyau de l'atome b, etc.; r, la distance entre les atomes dans la molécule; r_{a1} et r_{b1}, les distances du noyau de l'atome a à l'électron *2* et du noyau de l'atome b à l'électron *1* respectivement (fig. 10.10). Puisque dans l'expression de A figurent des termes aussi bien positifs que négatifs, l'intégrale d'échange peut avoir un signe aussi bien positif que négatif (suivant la distance interatomique).

La figure 10.11 visualise la relation entre l'intégrale d'échange et le rapport de la distance interatomique R au rayon a de la couche électronique incomplète. D'après la figure, parmi les métaux de transition du groupe de fer, le ferromagnétisme ne peut exister que dans le fer (modification α), le cobalt, le nickel. γ-Fe, Mn et autres éléments de ce groupe ne doivent pas faire preuve de ferromagnétisme. Ceci est également confirmé par l'expérience. Il existe en même temps plusieurs alliages de manganèse, ainsi que d'autres combinaisons chimiques, par exemple, MnSb, MnBi, etc., qui manifestent des propriétés ferromagnétiques. Dans ces matériaux les atomes de Mn se trouvent l'un de l'autre à des distances plus grandes que dans un cristal de manganèse pur, ce qui rend positive l'intégrale d'échange.

Le calcul de l'énergie d'échange d'un système de N atomes est une tâche assez compliquée. On suppose en première approximation que l'intégrale d'échange ne diffère de zéro que pour les atomes i et j, voisins les plus proches dans le réseau cristallin, alors que pour les atomes plus éloignés, $A_{ij} \to 0$. Désignons $A_{ij} = A$ (ici i et j sont les nœuds voisins). Conformément à (10.45) le calcul de la valeur moyenne de l'énergie d'échange conduit au résultat suivant:

$$E_{\text{éch}} \approx -NzAy^2, \tag{10.48}$$

où z est le nombre de coordination; $y = J/(N\mu_B)$, l'aimantation relative. (10.48) entraîne qu'au minimum d'énergie correspond l'état $y = \pm 1$, l'état à aimantation de saturation.

Ainsi, les conditions favorables à l'apparition du ferromagnétisme sont:

1) la présence des moments magnétiques localisés, par exemple, dans les atomes à couches d ou f incomplètes;

2) l'intégrale d'échange positive;

3) la grande densité des bandes d ou f, pour que l'augmentation de l'énergie cinétique liée au remplissage par des électrons des niveaux libres plus élevés (principe de Pauli!) ne dépasse pas la diminution de l'énergie au prix de l'interaction d'échange.

Notons que les moments magnétiques localisés peuvent être liés non seulement aux atomes « magnétiques ». Ainsi, A. Khokhlov et P. Pavlov ont observé la mise en ordre ferromagnétique dans le silicium amorphe. Ici il n'y a pas d'atomes à couches internes incomplètes, mais il y a des liaisons covalentes rompues. Sur chacune de ces liaisons est localisé un électron non apparié. Dans les conditions ordinaires la concentration des liaisons rompues du silicium amorphe n'est pas grande ($\sim 10^{18}$ à 10^{19} cm^{-3}); il n'existe donc pas d'interaction entre les moments magnétiques localisés sur les liaisons. Un tel corps est un paramagnétique. Pourtant, une densité élevée des liaisons rompues qu'on peut créer en irradiant le silicium amorphe par les ions accélérés des gaz inertes, fait apparaître une interaction d'échange qui conduit au ferromagnétisme.

10.8. Ondes de spin

Une orientation parallèle rigoureuse des spins dans un ferromagnétique n'est observée qu'à 0 K. Cet alignement des spins correspond au minimum d'énergie. L'aimantation résultante est égale alors à l'aimantation de saturation **J**. Avec l'augmentation de la température d'un ferromagnétique son énergie croît avec l'apparition des spins « renversés ». A la différence de l'état *fondamental* (à $T = 0$ K), l'état à spin « renversé » est *excité*. Et si les spins voisins sont liés par l'interaction de la forme (10.45), la rotation dans la direction renversée d'un spin absorbe une énergie supplémentaire $\Delta E \approx 4AS^2$.

Autrement dit, l'interaction d'échange fait que l'état à moment magnétique renversé en l'un des nœuds du réseau est énergétiquement désavantageux. Les spins voisins s'efforcent de remettre le spin « renversé » en position initiale. Dans ces conditions l'interaction d'échange conduit à ce que le spin voisin subit lui-même le renversement. Le cristal est alors parcouru par une onde de renversement des spins. L'existence de ces ondes a été établie en 1930 par F. Bloch. Les ondes elles-mêmes sont dites *de spin.*

Des excitations d'une énergie bien plus faible se forment dans le cas où tous les spins ne sont renversés que partiellement. Une

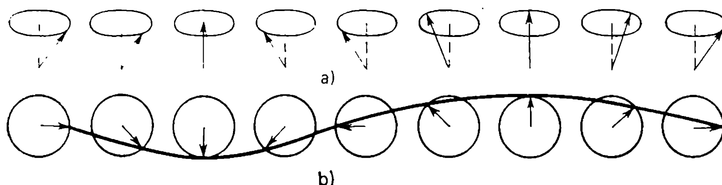


Fig. 10.12. Onde de spin:
a, vue de côté de la chaîne des spins; *b*, vue d'en haut

telle onde de spin est représentée schématiquement sur la figure 10.12. La figure montre que les ondes de spin constituent des vibrations de l'orientation relative des spins dans un cristal. Elles sont semblables aux ondes élastiques dans un cristal (phonons). Les ondes de spin sont également quantifiées. Un quantum d'énergie d'une onde de spin a été appelé *magnon*. Avec l'augmentation de la température le nombre de magnons augmente, alors que respectivement, le moment magnétique résultant d'un ferromagnétique diminue. La densité des magnons étant faible, l'interaction entre eux peut ne pas être prise en considération; par conséquent, les magnons peuvent être considérés comme un gaz parfait. Le gaz des magnons, tout comme le gaz des phonons, obéit à la statistique de Bose-Einstein. Si l'on connaît les propriétés statistiques des magnons, on peut établir la dépendance entre le nombre de magnons excités et la température. Il s'est avéré que le nombre de magnons croît avec la température en raison directe de $T^{3/2}$. De la façon correspondante l'aimantation d'un ferromagnétique décroît proportionnellement à $T^{3/2}$:

$$J(T) = J_s [1 - \beta (T/\theta)^{3/2}] \qquad (10.49)$$

pour $T \ll \theta$. Ici J_s est l'aimantation de saturation; $\beta \approx 1$, un coefficient.

La relation (10.49) s'appelle **loi $T^{3/2}$ de Bloch.** Les mesures des dépendances entre l'aimantation des ferromagnétiques et la température confirment la justification de (10.49).

Les magnons tout comme les autres quasi-particules contribuent à la chaleur spécifique, à la diffusion des électrons, etc.

Un exposé détaillé de la théorie des ondes de spin est donné par S. Vonsovsky dans son ouvrage « Magnétisme ». Moscou, 1971 (en russe).

10.9. Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme

En plus des ferromagnétiques il existe un grand groupe de corps mis en ordre dans le sens magnétique, où les moments magnétiques de spin des atomes à couches incomplètes sont d'une orientation antiparallèle. Celle-ci apparaît, comme nous l'avons vu, lors de l'interaction d'échange négative ($A < 0$). Tout comme dans les

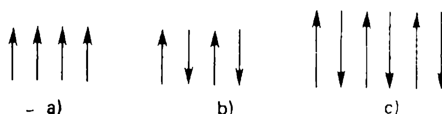


Fig. 10.13. Mise en ordre des moments de spin magnétiques:
a, ferromagnétique; *b*, antiferromagnétique; *c*, ferrimagnétique

ferromagnétiques, l'ordre magnétique est établi ici dans l'intervalle des températures de 0 K à une certaine valeur critique θ_N appelée *température de Néel.* Si l'aimantation résultante du cristal est nulle, dans le cas d'une orientation antiparallèle des moments magnétiques localisés il s'agit de l'*antiferromagnétisme.* Si le moment magnétique n'est pas compensé totalement dans ces conditions, on parle du *ferrimagnétisme.* Les formes diverses de l'alignement magnétique sont illustrées par la figure 10.13. Les ferrimagnétiques les plus typiques sont les *ferrites*: bioxydes des métaux de la composition MO $\times Fe_2O_3$, où M est un métal bivalent (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}).

Les ferrites cristallisent en une structure cubique du type spinelle $MgAl_2O_4$. Une maille élémentaire comporte 8 unités de formule, à savoir 32 atomes d'oxygène, 8 atomes de métal bivalent M et 16 atomes de fer trivalent. Les atomes d'oxygène forment un empilement dense. Examinons, par exemple, le fer oxidulé, ou la magnétite ($FeO \cdot Fe_2O_3$). Huit interstices octaédriques de la maille élémentaire de la magnétite sont meublés par des ions trivalents Fe^{3+}, alors que les 16 interstices tétraédriques logent huit Fe^{2+} et huit Fe^{3+}. Les moments magnétiques des ions trivalents logés dans les vides octaédriques et tétraédriques sont deux à deux antiparallèles de sorte que le moment magnétique observé est produit seulement par les ions Fe^{2+} (fig. 10.14).

La plupart des ferrimagnétiques se rapportent aux cristaux ioniques et de ce fait possèdent une basse conductivité électrique. Dans la combinaison avec de bonnes propriétés magnétiques (perméabilité

magnétique, forte aimantation de saturation, etc.), c'est un avantage important par rapport aux ferromagnétiques ordinaires. C'est cette propriété précisément qui a permis d'utiliser les ferrites dans les techniques des hyperfréquences, ce qui a été une véritable révolution. Les matériaux ferromagnétiques ordinaires à conductivité élevée ne peuvent pas s'employer à cet effet du fait des pertes très fortes par formation des courants de Foucault.

Les matériaux qui donnent lieu à un *ferrimagnétisme compensé* constituent des antiferromagnétiques. La figure 10.15 montre à

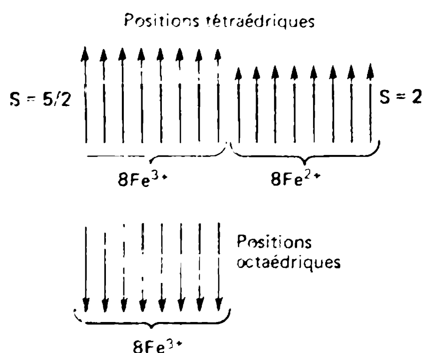


Fig. 10.14. Disposition schématique des moments de spin magnétiques dans la magnétite $FeO \cdot Fe_2O_3$

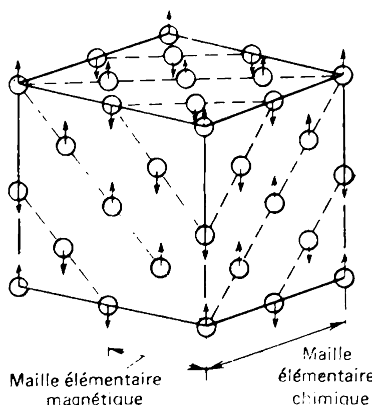


Fig. 10.15. Structure magnétique de l'antiferromagnétique MnO. Les ions Mn^{2+} sont les seuls à être représentés. Les ions d'oxygène O^{2-} ne le sont pas.

titre d'exemple la disposition ordonnée des spins des ions Mn^{2+} dans MnO, l'antiferromagnétique le plus caractéristique. La structure magnétique de l'oxyde de manganèse a été déterminée par la méthode de diffraction neutronique. Aux basses températures ($T < \theta_N$) on constate dans les plans voisins (111) l'orientation antiparallèle des moments magnétiques de spin.

A mesure que la température croît, l'aimantation de chacun des sous-réseaux d'un antiferromagnétique diminue, de sorte qu'à toutes les températures les moments magnétiques des sous-réseaux se compensent mutuellement. Au point de Néel l'aimantation de chaque sous réseau devient nulle et l'antiferromagnétique passe à l'état paramagnétique.

La dépendance entre la susceptibilité magnétique d'un antiferromagnétique et la température est de la forme représentée sur la figure 10.16. Avec $T > \theta_N$ elle est décrite par la loi de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_N}. \qquad (10.50)$$

En conclusion notons que dans l'antiferro et ferrimagnétiques l'interaction d'échange est une interaction indirecte. A l'interaction d'échange participent les électrons des ions magnétiquement neutres d'oxygène, de soufre, etc., logés entre les ions « magnétiques ».

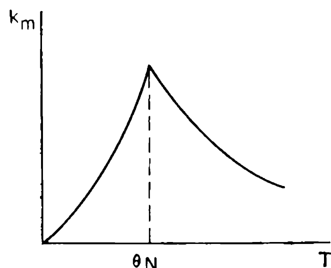


Fig. 10.16. Relation entre la susceptibilité magnétique d'un antiferromagnétique et la température

10.10. Domaines ferromagnétiques

Dans ce qui précède nous avons établi que dans un ferromagnétique à $T < \theta$ les moments de spin des atomes à couches *d* et *f* incomplètes s'alignent parallèlement l'un à l'autre. Il en résulte que l'aimantation d'un échantillon macroscopique doit être proche de l'échantillon de saturation. L'expérience montre, pourtant, que l'aimantation d'un morceau de ferromagnétique pris au hasard s'avère souvent nulle. Lorsqu'on place un tel échantillon dans un champ magnétique, le moment magnétique résultant croît et dans des champs assez faibles atteint la saturation.

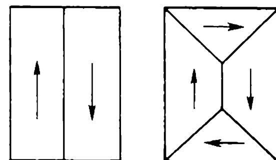


Fig. 10.17. Echantillon ferromagnétique à aimantation résultante nulle

La première explication qualitative de ce comportement des ferromagnétiques a été donnée par P. Weiss en 1910 sur la base de son hypothèse sur l'existence dans les ferromagnétiques des *domaines* d'une aimantation spontanée. L'hypothèse de Weiss a été justifiée théoriquement par L. Landau et E. Lifchitz.

Weiss a supposé que l'échantillon macroscopique d'un ferromagnétique est partitionné en nombreux domaines dont chacun est aimanté à saturation, mais l'aimantation des domaines isolés est orientée de façon différente. L'aimantation d'un corps en tant qu'un ensemble est une somme vectorielle des aimantations des domaines isolés. La figure 10.17 représente les structures de domaine qui correspondent à une aimantation résultante nulle.

L'existence des domaines a été prouvée expérimentalement bien des années plus tard. En 1931 N. Akulov, et indépendamment de lui F. Bitter, ont proposé la méthode d'observation des limites des domaines. Voici en quoi consiste leur méthode. Sur la surface polie d'un échantillon ferromagnétique on porte une solution coloïdale d'une fine poudre ferromagnétique pour observer au microscope les figures qui se forment. Les particules de la poudre ferromagnétique se concentrent le long des lignes qui matérialisent les limites des

domaines. Actuellement, pour l'observation de la structure de domaine on utilise également les méthodes fondées sur les effets Faraday (rotation du plan de polarisation de la lumière traversant un échantillon ferromagnétique) et Kerr (rotation du plan de polarisation de la lumière réfléchie par un échantillon aimanté).

Notons que la division d'un ferromagnétique en domaines est analogue à la division d'un ferroélectrique en domaines examinée au Ch. 8. Les domaines se forment également dans les antiferromagnétiques, les antiferroélectriques et les supraconducteurs.

L'aimantation d'un échantillon ferromagnétique à moment magnétique résultant nul pour $\mathbf{H} = 0$ se produit au prix de la modification

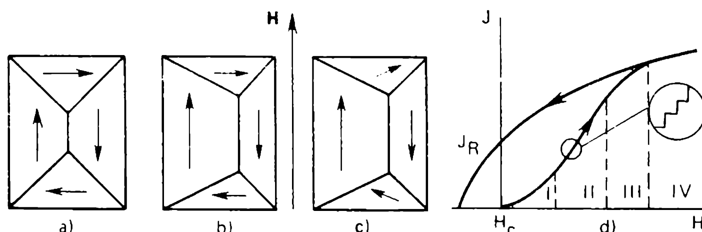


Fig. 10.18. Processus d'aimantation d'un ferromagnétique:
a, $H = 0$; *b*, déplacement des limites des domaines ; *c*, processus de rotation ; *d*, courbe d'aimantation (*I*, déplacement réversible des limites ; *II*, déplacement irréversible ; *III*, processus de rotation ; *IV*, paraprocessus)

de la forme et de l'orientation des domaines (fig. 10.18). Dans les champs faibles on observe l'augmentation du volume des domaines à disposition « avantageuse » par rapport au champ extérieur, aux dépens des domaines à orientation « désavantageuse », ce qui détermine le *processus du déplacement* des limites des domaines. Dans les champs faibles, le processus d'aimantation est réversible. Si le champ externe est supprimé, les domaines rétablissent la forme initiale et les dimensions. Le renforcement du champ conduit à ce que la croissance des domaines orientés avantageusement est réalisée également au prix des processus irréversibles. Le déplacement réversible des limites des domaines peut être entravé, par exemple, par les défauts de la structure cristalline. Pour surmonter leur action la limite du domaine doit recevoir une énergie suffisamment grande à partir du champ externe. Si l'on supprime le champ d'aimantation, les défauts entravent le retour des limites des domaines en leur position initiale. Le processus du déplacement irréversible des limites des domaines provoque l'*effet Barkhausen* qui consiste dans le fait que dans un ferromagnétique la valeur de **J** augmente non pas uniformément, mais par sauts si l'intensité du champ s'élève d'une façon progressive (fig. 10.18, *d*).

Dans la région des champs forts, l'aimantation est réalisée au prix *de la rotation* des aimantations des domaines dans la direction

du champ. L'aimantation atteint progressivement la valeur de ce qu'on appelle *saturation technique* (tronçon *III*). Lorsqu'elle est atteinte la croissance de l'aimantation devient très lente. Elle est conditionnée par le fait que pour $T \neq 0$ K l'alignement à l'intérieur des domaines n'est pas strictement parallèle pour tous les spins. L'orientation parallèle des moments magnétiques est atteinte dans des champs intenses. Ce processus s'appelle alors *paraprocessus*.

La théorie des processus des déplacements a été élaborée en 1938 par E. Kondorski, et celle des processus de rotation, par N. Akulov.

Supposons qu'un échantillon soit aimanté à saturation. Essayons de le désaimanter en diminuant progressivement le champ externe jusqu'à zéro. La variation de l'aimantation ne sera plus décrite par la courbe observée lors de l'aimantation de l'échantillon (fig. 10.18, *d*). Le déplacement irréversible des limites des domaines à $\mathbf{H} = 0$ fait qu'une certaine aimantation J_R dite *rémanente* se conserve. Pour rendre l'aimantation nulle il faut appliquer un champ désaimantant $\mathbf{H}_c$ appelé *force cœrcitive*. Lorsque le champ $\mathbf{H}$ atteint de grandes valeurs négatives, l'échantillon est aimanté à saturation dans le sens opposé. Le cycle total de réaimantation avec la variation du champ de $-H$ à $+H$ est décrit par une courbe d'hystérésis représentée sur la figure 10.2.

La figure 10.18, *d* qui représente une partie de la courbe d'hystérésis montre d'une manière suggestive que le processus de désaimantation retarde sur le champ décroissant. Cela signifie que l'énergie absorbée par le ferromagnétique au cours de l'aimantation n'est pas rendue totalement dans le processus de désaimantation. Une partie d'énergie est perdue. Cherchons la valeur de celle-ci. Soit l'échantillon non aimanté à $\mathbf{H} = 0$ ($\mathbf{J} = 0$). L'énergie magnétique accumulée par l'échantillon lors du renforcement du champ de $\mathbf{H} = 0$ à $\mathbf{H} = \mathbf{H}_1$ est déterminée par l'expression :

$$E = \int_0^{J_1} \mu_0 H \, \mathrm{d}J. \qquad (10.51)$$

Ici J_1 est l'aimantation atteinte dans le champ H_1. L'énergie accumulée totale est proportionnelle à l'aire du secteur hachuré de la figure 10.19, *a*. Lorsque le champ diminue jusqu'à zéro, la courbe $J(H)$ a la forme de la figure 10.19, *b*. L'énergie dégagée par la désaimantation est proportionnelle à l'aire hachurée de cette figure. La différence de ces deux aires, l'aire hachurée de la figure 10.19, *c*, est proportionnelle à l'énergie qui reste dans le ferromagnétique. Des raisonnements analogues peuvent porter sur d'autres secteurs de la courbe d'hystérésis. De la sorte, cette courbe est une caractéristique très importante des matériaux ferromagnétiques, puisqu'elle

permet de calculer les pertes énergétiques dans les dispositifs constitués de tels matériaux.

D'après la forme de la courbe d'hystérésis, tous les matériaux ferromagnétiques peuvent être classés en deux grands groupes, *magnétiques doux* et *magnétiques durs*. Aux magnétiques doux on rapporte les matériaux à faible valeur de la force cœrcitive ($H_c <$ < 800 A/m), aux magnétiques durs, les matériaux à grande force

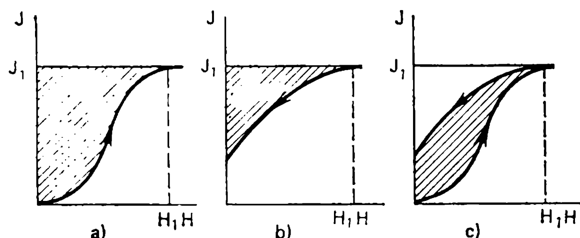


Fig. 10.19. Calcul des pertes d'énergie dans la réaimantation d'un ferromagnétique:
a, énergie acquise par le ferromagnétique lors de l'aimantation ; *b*, énergie dégagée lors de la désaimantation ; c, énergie perdue

cœrcitive ($H_c > 4$ kA/m). Les magnétiques doux s'emploient surtout pour la fabrication des noyaux des transformateurs, les magnétiques durs, pour la fabrication des aimants permanents.

Une question se pose maintenant, à savoir : les domaines ferromagnétiques pourquoi se forment-ils ? La réponse en est donnée par L. Landau et E. Lifchitz. Ils ont montré que la formation de la structure de domaine résulte de l'existence dans un échantillon ferromagnétique de la concurrence des contributions à l'énergie totale du corps. L'énergie totale E d'un ferromagnétique se compose 1) de l'énergie d'échange $E_{\text{éch}}$; 2) de l'énergie d'anisotropie magnétique cristallographique E_{cr} ; 3) de l'énergie de déformation magnétostrictive E_λ ; 4) de l'énergie magnétoélastique E_σ ; 5) de l'énergie magnétostatique E_0 ; 6) de l'énergie magnétique E_m. Ainsi

$$E = E_{\text{éch}} + E_{\text{cr}} + E_\lambda + E_\sigma + E_0 + E_m. \quad (10.52)$$

Energie d'échange. Elle est déterminée par l'expression (10.45). Dans un ferromagnétique au minimum d'énergie d'échange correspond l'état d'aimantation homogène.

Energie d'anisotropie magnétique cristallographique. L'analyse des courbes d'aimantation des monocristaux ferromagnétiques montre que dans un tel cristal existent des *directions* (axes) *d'aimantation facile* et *difficile*. Ainsi, la direction [100] des cristaux cubiques de fer est un axe d'aimantation facile, et [111], un axe d'aimantation difficile (fig. 10.20).

La nature physique de l'anisotropie magnétique a été établie pour la première fois par N. Akulov. Un cristal ferromagnétique

comporte des interactions qui orientent l'aimantation dans le sens des directions cristallographiques déterminées (axes d'aimantation facile). Ceci résulte du recouvrement des orbites électroniques: les moments de spin interagissent avec les moments orbitaux du fait de la présence de la liaison spin-orbite, alors que les moments orbi-

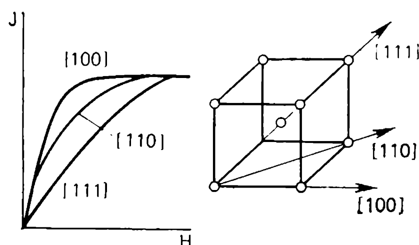


Fig. 10.20. Vue approchée des courbes d'aimantation d'un monocristal de fer des directions différentes

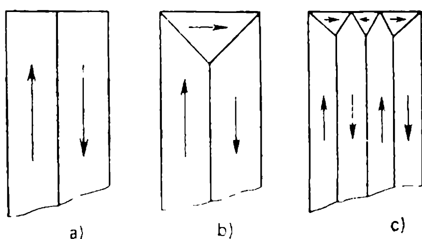


Fig. 10.21. Structure de domaine d'un ferromagnétique

taux interagissent, à leur tour, avec le réseau cristallin au prix des champs électrostatiques qui y existent, et du recouvrement des fonctions d'onde des atomes voisins.

Energie de déformation magnétostrictive. La magnétostriction est la variation des dimensions d'un corps sous l'action de l'aimantation. Par exemple, lors de l'aimantation à saturation le nickel se comprime dans la direction de l'aimantation et augmente en dimensions dans la direction transversale. Le fer, au contraire, dans des champs faibles s'allonge dans le sens de l'aimantation. La grandeur $\Delta l/l = \lambda_s$ a pour nom *constante de magnétostriction* (ici Δl est la variation de la longueur de l'échantillon sous l'action de l'aimantation à saturation; l, la longueur initiale). L'énergie de la déformation magnétostrictive:

$$E_\lambda = E_Y \lambda_s^2/2, \tag{10.53}$$

où E_Y est le *module d'Young*. L'effet de magnétostriction est réversible. Cela signifie que si les dimensions de l'échantillon ferromagnétique changent avec l'aimantation, la variation des dimensions sous l'action des contraintes élastiques fait varier son aimantation.

Considérons à titre d'exemple l'influence des effets de magnétostriction sur la structure de domaine du fer. Dans le fer les domaines sont aimantés à saturation dans le sens des directions du type [100]. La magnétostriction les allonge légèrement dans la direction de l'aimantation. Supposons que cette direction coïncide avec l'axe [100]. Alors, les domaines sont quelque peu comprimés dans les directions transversales [010] et [001]. Deux domaines voisins à vecteurs d'aimantation opposés ([100] et [100]) ne possèdent pas

d'énergie élastique, puisque leurs λ_s sont égales (fig. 10.21, *a*). L'énergie de l'échantillon ferromagnétique représenté sur la figure 10.21, *a* diminue avec la formation du domaine sous la forme d'un prisme trièdre qui bouche le flux magnétique (fig. 10.21, *b*). Le domaine bouclant est aimanté dans la direction perpendiculaire à l'aimantation des deux premiers domaines, donc suivant l'axe [010]. C'est pourquoi il tend à s'allonger dans cette direction. Ainsi, le domaine bouclant concentre une certaine réserve d'*énergie magnétoélastique*. Cette énergie est proportionnelle au volume du domaine bouclant. La figure 10.21, *c* représente la structure de domaine dans laquelle l'énergie magnétoélastique est diminuée au prix de la diminution de volume des domaines bouclants et de la formation de nouveaux domaines plats. Pourtant l'énergie des limites des domaines de la structure donnée est plus grande. Si les autres facteurs n'exercent pas une influence notable, il se forme un nombre de domaines tel qu'est atteint le minimum de la somme de ces deux énergies.

Energie magnétostatique. Elle est déterminée par l'expression

$$E_0 = \mu_0 N_d J^2/2, \tag{10.54}$$

où N_d est la grandeur appelée *facteur désaimantant*. La manifestation de l'énergie E_0 résulte de la présence des pôles libres qui fait apparaître un champ désaimantant. L'énergie magnétostatique diminue si l'échantillon est divisé en domaines aimantés antiparallèles. La valeur de E_0 peut être pratiquement annulée en raison de la formation des domaines bouclant les flux magnétiques à l'intérieur d'un corps ferromagnétique.

Energie magnétique. Cette énergie d'un ferromagnétique dans un champ magnétique externe **H** s'écrit:

$$E_m = -\mu_0 (\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}). \tag{10.55}$$

Au minimum d'énergie totale d'un ferromagnétique (10.52) correspond non pas une configuration saturée, mais une certaine structure de domaine.

Les domaines sont séparés entre eux par des limites dans lesquelles l'orientation des spins change. La structure d'une limite, appelée également *paroi de Bloch*, joue un rôle important dans les processus d'aimantation. Le retournement total des spins de la direction dans un domaine vers la direction dans le domaine voisin ne peut pas se réaliser par saut dans un plan (fig. 10.22, *a*). La formation d'une limite aussi nette conduirait à une très grande perte d'énergie d'échange. Mais si le retournement des spins est progressif et s'il concerne de nombreux plans atomiques (fig. 10.22, *b*), la perte en énergie d'échange est plus petite.

Supposons que le retournement du spin est réparti entre n plans. Alors, lors du passage par la limite du domaine les directions des spins voisins se distinguent de l'angle π/n. D'après (10.45) l'énergie d'échange de deux spins voisins a une valeur non pas minimale $-AS^2$, mais égale à $-AS^2 \cos(\pi/n)$. Le retournement total d'un spin de 180° étant réalisé en n pas, il faut à cet effet dépenser une énergie

$$\Delta E_{\text{éch}} = n\,[-AS^2 \cos(\pi/n) - (-AS^2)]. \qquad (10.56)$$

Pour des n assez grands on a $\cos(\pi/n) \approx 1 - \pi^2/(2n^2)$. Alors,

$$\Delta E_{\text{éch}} \approx \frac{\pi^2}{2n} AS^2. \qquad (10.57)$$

Cette valeur est de $2n/\pi^2$ fois plus petite que la perte en énergie de retournement des spins par sauts (comme sur la figure 10.22, *a*).

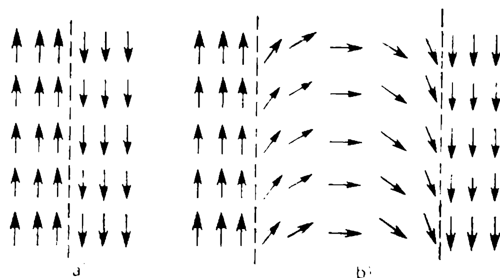


Fig. 10.22. Variation de la direction des spins à la limite des domaines (dans la paroi de Bloch).
La perte en énergie d'échange est plus petite pour la limite qui entoure de nombreux plans atomiques (*b*)

L'épaisseur de la paroi de Bloch augmenterait infiniment si ce n'était pas l'anisotropie magnétique qui empêche cette augmentation. Dans la limite du domaine les spins, dans leur grande majorité, ne sont pas orientés suivant les axes d'aimantation facile. Il s'ensuit que la part de l'énergie de l'anisotropie associée à la paroi de Bloch augmente à peu près proportionnellement à son épaisseur. Le bilan entre l'énergie d'échange et l'énergie de l'anisotropie détermine l'épaisseur de la paroi du domaine. Pour le fer cette épaisseur est égale environ à 300 constantes du réseau.

Ces derniers temps la microminiaturisation des appareils radio-électroniques incite à porter un intérêt toujours plus grand à l'étude et à l'utilisation dans le traitement de l'information des structures des domaines magnétiques particuliers (à bandes, cylindriques et plusieurs autres). La microminiaturisation des éléments et des dispositifs magnétiques retardait pendant longtemps par rapport à la microminiaturisation des dispositifs à semi-conducteurs. Mais

ces derniers temps on a enregistré de grands succès dans ce domaine. Ils sont dus à la possibilité d'utiliser un domaine magnétique unique en tant que porteur élémentaire de l'information. Ordinairement un tel porteur est constitué par un domaine magnétique cylindrique. Il se forme dans les conditions déterminées dans des plaques monocristallines ou des films de certaines ferrites.

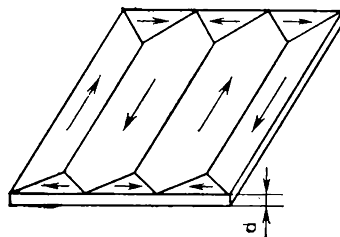


Fig. 10.23. Domaines dans un film ferromagnétique mince

La structure de domaine des films ferromagnétiques minces est très particulière. L'allure des domaines et des limites entre eux dépend notablement de l'épaisseur du film. Lorsque cette épaisseur est faible, le facteur désaimantant dans le plan du film est de nombreux ordres inférieur à celui dans la direction de la normale au film, ce qui rend l'aimantation parallèle au plan du film. Dans ce cas les domaines à directions d'aimantation opposées ne se forment pas suivant l'épaisseur du film. La structure de domaine peut alors être analogue à celle de la figure 10.23. Les films dont l'épaisseur est supérieure à celle d'une certaine valeur critique d_{cr} peuvent être le siège où se forment des domaines de configuration de bande. Le film est divisé en domaines longs et étroits d'une largeur depuis des fractions d'un micron jusqu'à plusieurs microns, les domaines voisins étant orientés dans des directions opposées le long de la normale à la surface (fig. 10.24). De tels films magnétiques ont reçu le nom de « supercritiques ». L'épaisseur d_{cr} se trouve dans les limites de 0,3 à 10 μ.

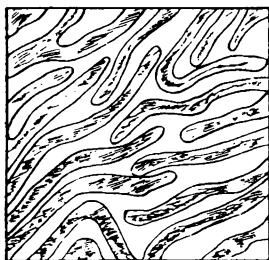


Fig. 10.24. Structure de domaine dans un film « surcritique ». Les domaines rubanés hachurés et clairs sont aimantés dans des directions opposées à la normale du film

L'application d'un champ magnétique externe perpendiculaire au plan du film à domaines de bande conduit au changement des dimensions et de la forme des domaines. Avec le renforcement du champ la longueur des domaines de bande diminue, puis le plus petit se transforme en domaine cylindrique. Dans une certaine marge des valeurs du champ magnétique externe, au sein du film peuvent exister aussi bien des domaines de bande que des domaines magnétiques cylindriques. Le renforcement ultérieur du champ conduit à ce que le domaine magnétique cylindrique diminue suivant le diamètre, alors que les domaines de bande restants se transforment en domaines

cylindriques. Ces derniers peuvent disparaître (subir le collapsus) lorsque le champ atteint une certaine valeur, et par là même le film tout entier acquiert une aimantation homogène. Les domaines magnétiques cylindriques ont été observés pour la première fois dans les films à orthoferrites, corps de formule chimique $RFeO_3$, où R est un élément de terres rares.

Les domaines magnétiques cylindriques peuvent être utilisés pour confectionner des mémoires et des dispositifs logiques. La présence d'un domaine au point donné du film correspond alors à la valeur « 1 », et son absence, à la valeur « 0 ». Pour mémoriser et transmettre l'information à l'aide d'un domaine magnétique cylindrique il faut savoir les former, les stocker et les déplacer au point donné, enregistrer leur présence ou leur absence (i.e. déchiffrer l'information), ainsi que détruire les domaines cylindriques inutiles. Les recherches et les études dans ce sens autorisent à admettre que les dispositifs à domaines magnétiques cylindriques serviront de base principale d'éléments des ordinateurs des générations nouvelles.

10.11. Résonance magnétique

La *résonance magnétique* est l'absorption sélective (par résonance) de l'énergie d'un champ électrique alternatif par les sous-systèmes électronique ou nucléaire d'un matériau placé dans un champ magnétique permanent. Cette absorption est due aux transitions quantiques entre les niveaux énergétiques discrets qui apparaissent dans ces sous-systèmes sous l'action d'un champ magnétique permanent. Dans ce qui suit nous soumettrons à un examen sommaire deux types de résonance magnétique, la *résonance paramagnétique électronique* et la *résonance magnétique nucléaire*.

Résonance paramagnétique électronique. Elle est observée dans tous les corps qui possèdent des électrons non appariés (non compensés). Pour élucider la nature physique de la résonance paramagnétique électronique considérons un atome ou un ion isolé, qui possède un moment magnétique résultant. Lors de la superposition du champ magnétique externe H_0 sur un atome à moment cinétique j, on constate la quantification du moment magnétique de l'atome. Chaque niveau à nombre quantique j déterminé subit la fission en $2j - 1$ sous-niveaux à valeurs distinctes du nombre quantique magnétique m_j (*effet Zeeman*):

$$E_{\mathrm{m}} = g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 H_0 m_j. \qquad (10.58)$$

Ici g est le facteur de Landé; $j \leqslant m_j \leqslant +j$. Dans le cas le plus simple lorsqu'il s'agit du moment de spin pur, $g = 2$. Pour un moment orbital $g = 1$.

La distance entre les sous-niveaux équidistants:

$$\Delta E_{\mathrm{m}} = g\mu_{\mathrm{B}}\cdot\mu_0 H_0. \quad (10.59)$$

L'action du champ magnétique alternatif de fréquence ν peut provoquer entre les sous-niveaux des transitions quantiques. Les règles de sélection du nombre quantique magnétique ($\Delta m_j = \pm 1$) admettent seulement des transitions entre les sous-niveaux voisins. Ainsi,

$$h\nu = \Delta E_{\mathrm{m}} = g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 H_0. \quad (10.60)$$

Si la fréquence ν est telle que la condition (10.60) soit remplie, on constate une absorption intense de l'énergie du champ électromagnétique. La formule (10.60) représente la *condition de la résonance magnétique élémentaire d'un atome* (ou d'un ion). (10.60) entraîne que pour les champs H_0 utilisés ordinairement dans les expériences lorsque $\mu_0 H \approx 1$ T, la fréquence de résonance vaut environ 30 000 MHz, ce qui correspond à une longueur d'onde égale à 10^{-2} m environ.

Passons maintenant d'une particule paramagnétique isolée à un corps macroscopique contenant un grand nombre de telles particules. Ce qui importe ici, ce n'est pas qu'on est en présence d'un grand nombre de moments magnétiques, mais encore que ces moments interagissent entre eux et avec l'environnement. Cette interaction conduit à l'établissement d'un équilibre thermodynamique, si pour quelques raisons il s'avère violé. L'interaction interne dans un paramagnétique influe également sur la forme du spectre énergétique dû à l'action du champ H_0. Si cette influence n'existait pas, le système de niveaux énergétiques serait toujours déterminé par la formule (10.58) et il existerait une seule raie d'absorption déterminée par la relation (10.60). Or, le système des sous-niveaux magnétiques de nombreux paramagnétiques, surtout de ceux dont le paramagnétisme n'a pas tout à fait l'allure de spin, cesse d'être équidistant. Il s'ensuit qu'au lieu d'une raie d'absorption il y en a plusieurs. Dans ce cas on dit que c'est la manifestation de la structure fine du spectre de la résonance paramagnétique électronique. Notons également que l'interaction interne peut modifier les règles de sélection. Des transitions deviennent possibles non seulement entre les niveaux de Zeeman voisins. Tout ceci complique notablement la forme du spectre de la résonance paramagnétique électronique. Le spectre énergétique est fortement influencé encore par les champs électriques internes liés à l'inhomogénéité de la matière, aux défauts de structure, aux impuretés, etc.

Le phénomène de la résonance paramagnétique a été prédit en 1923 par Y. Dorfman et découvert expérimentalement en 1944 par E. Zavoïski. De nos jours ce phénomène est utilisé comme l'outil le plus puissant de l'étude des solides. L'interprétation de ses spectres fournit l'information sur les imperfections, les impuretés dans

les solides et la structure électronique, sur les mécanismes des réactions chimiques, etc.

Résonance magnétique nucléaire. C'est une absorption sélective de l'énergie du champ électromagnétique liée aux transitions quantiques dans le sous-système nucléaire du matériau placé dans un champ magnétique permanent. Le noyau atomique à moment I différent de zéro, reposant dans le champ magnétique H_0, est soumis également à une quantification spatiale. Chaque niveau énergétique subit la fission en $2I + 1$ sous-niveaux d'énergies

$$E = g_N \mu_N \mu_0 H_0 m_I. \tag{10.61}$$

Ici $\mu_N = |e| \hbar/(4\pi M)$ est le magnéton nucléaire de Bohr; M, la masse du noyau.

L'absorption de l'énergie du champ électromagnétique de fréquence ν survient si la condition

$$h\nu = g_N \mu_N \mu_0 H_0, \tag{10.62}$$

analogue à (10.60) pour la résonance paramagnétique électronique, est observée. La masse du noyau étant à peu près de 10^3 fois supérieure à celle de l'électron, $\mu_N \approx 10^{-3} \mu_B$. Ceci conduit à ce que la fréquence de la résonance magnétique nucléaire est sensiblement plus petite que la fréquence de la résonance paramagnétique électronique. Pour le proton, par exemple, dans un champ de $\mu_0 H_0 = 1$ T elle est de 42,6 MHz.

La méthode de la résonance magnétique nucléaire a trouvé la plus large application non pas en physique du solide, mais en chimie organique, où on l'emploie avec succès pour déterminer la structure des molécules complexes.

Outre la résonance paramagnétique électronique et magnétique nucléaire les solides peuvent donner lieu à d'autres types de résonance magnétique: résonance cyclotron, résonance ferromagnétique électronique, résonance antiferromagnétique électronique. Une description détaillée de ces phénomènes est donnée par l'ouvrage de S. Vonsovski.

CHAPITRE 11

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SOLIDES AMORPHES

Ces derniers temps la physique des corps non cristallins auxquels se rapportent les métaux et les semi-conducteurs liquides, le verre, les alliages métalliques amorphes, etc., connaît un essor tout particulier. Le trait distinctif principal d'un cristal est que les atomes ou les molécules qui le constituent forment une structure ordonnée, périodique, d'ordre à longue distance. Des simplifications mathématiques liées à cette périodicité ont permis, dès que la mécanique quantique fut créée, de bien comprendre les phénomènes physiques dont les solides cristallins sont le siège.

La grande majorité des substances qui nous entourent constituent des systèmes désordonnés, où il n'existe pas d'ordre à longue distance, mais en même temps il existe un ordre à courte distance dans la disposition des atomes. Ces corps sont dits *amorphes*, *non cristallins* ou *non ordonnés*. Parmi les matériaux non ordonnés certains possèdent des propriétés mécaniques analogues à celles des solides cristallins. Les matériaux non cristallins dont le coefficient de frottement interne (viscosité dynamique) dépasse 10^{13} à 10^{14} N·s/m² s'appellent généralement *solides amorphes* (valeur typique de la viscosité d'un fluide dans le voisinage de la température de fusion : 10^{-3} N·s m²). De nombreuses recherches expérimentales ont montré que les solides amorphes, tout comme les solides cristallins, peuvent être des diélectriques, des semi-conducteurs et des métaux.

L'existence des métaux, des semi-conducteurs et des diélectriques s'explique, comme on le sait, par la théorie des bandes des solides entièrement fondée sur l'existence de l'ordre à longue distance. La découverte du fait que les corps amorphes peuvent posséder les mêmes propriétés électriques que les corps cristallins a conduit à la revalorisation du rôle de la périodicité. En 1960 A. Ioffe et A. Reguel ont émis l'hypothèse que les propriétés électriques des semi-conducteurs amorphes sont déterminées non par l'ordre à longue distance, mais par l'ordre à courte distance. Sur la base de cette idée a été développée la théorie des matériaux non ordonnés, qui a permis de comprendre de nombreuses propriétés des corps non cristallins. Un grand apport au développement de la physique des corps solides amorphes

a été fourni par les savants soviétiques A. Ioffe, A. Reguel, B. Kolomietz, A. Goubanov, V. Bontch-Brouévitch. Goubanov a été le premier à justifier théoriquement l'applicabilité des affirmations principales de la théorie des bandes aux matériaux non ordonnés.

11.1. Structure des solides amorphes

Pour la détermination expérimentale de la structure atomique des solides amorphes, tout comme pour les corps cristallins, on recourt aux méthodes de diffraction des rayons X et des électrons. Sur la figure de diffraction de l'objet étudié obtenue sur un film plan, on compte généralement un, au maximum deux halos de diffusion. Ceci témoigne du fait que les atomes ou les molécules d'un solide amorphe ne possèdent pas d'ordre à grande portée à la différence des cristaux pour lesquels est caractéristique un ordre à longue distance.

En même temps l'existence d'un halo indique que dans la disposition des atomes ou des molécules il existe un certain ordre à courte distance. Le mieux est de décrire cet ordre par ce qu'on appelle *fonction radiale* de la distribution de la densité atomique, qui peut être obtenue à partir de la relation entre la diffusion des rayons X (électroniques) et l'angle. Pour comprendre le sens de cette fonction retenons dans un matériau amorphe un atome en tant qu'atome initial et décrivons autour de lui des sphères consécutives de façon que leurs volumes augmentent progressivement, la différence entre deux volumes successifs restant constante. Alors, la fonction de distribution est simplement le nombre moyen d'atomes entre de telles sphères voisines à la distance donnée de l'atome central. De la sorte, la fonction de distribution traduit la densité moyenne comme fonction de la distance interatomique.

Dans l'étude des corps élémentaires à l'état amorphe, la fonction de la distribution radiale se calcule d'après l'expression :

$$4\pi r^2\rho(r) = 4\pi r^2\rho_0 + \frac{2r}{\pi}\int_0^\infty si(s)\sin(sr)\,ds,$$

où $\rho(r)$ est la fonction de densité atomique à la distance r de l'atome initial; $4\pi r^2\rho(r)\,dr$, le nombre d'atomes de la couche sphérique épaisse de dr à la distance de r à $r + dr$ de l'atome initial; $\rho_0 = \frac{\delta}{Mm_H}$, la densité atomique moyenne (en atomes par unité de volume) ; δ, la densité du corps amorphe en kg/m^3 ; M, sa masse moléculaire; $m_H = 1{,}65\cdot 10^{-27}$ kg, la masse d'un atome d'hydrogène; $s = 4\pi\frac{\sin\Theta}{\lambda}$; $i(s) = \frac{I(s)}{Nf^2} - 1$, les grandeurs fournies directement par l'expérience. Ici Θ est l'angle de diffusion ; N, le nombre d'atomes

participant à la diffusion; f, le facteur atomique de la diffusion; I (s), la valeur normée de l'intensité expérimentale. La courbe expérimentale $I = I$ (s) comporte plusieurs maxima. Après des corrections correspondantes (par exemple, la prise en compte du fond), la courbe expérimentale est normée par rapport aux unités électroniques dans le cas de la diffusion des rayons X, ou par rapport à la courbe f^2, dans celui de la diffraction des électrons.

La figure 11.1, *a* donne à titre d'exemple la courbe de la distribution radiale des films amorphes de germanium obtenus par

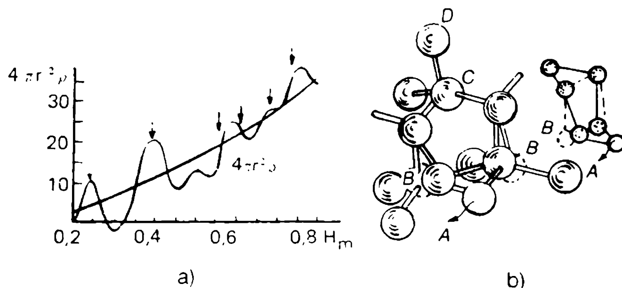


Fig. 11.1.

a, courbes de distribution radiale pour les films amorphes de germanium. Les flèches indiquent les distances interatomiques dans le germanium cristallin ; *b*, schéma de formation des anneaux pentagonaux caractéristiques de la structure du type diamant

sublimation dans le vide sur un support froid de NaCl. La courbe possède plusieurs maxima qui oscillent autour de la courbe $4\pi r^2\rho_0$ traduisant la densité atomique moyenne. La position des maxima de la courbe de la distribution radiale correspond à l'ensemble des distances interatomiques, alors que les aires sous ces positions, au nombre des voisins les plus proches (au nombre de coordinance) de l'atome initial. Les résultats de l'analyse de la courbe de la distribution radiale sont consignés sur le *Tableau 11.1*.

La figure 11.1, *a* et le *Tableau 11.1* montrent que les premier et deuxième pics se trouvent à des distances proches des distances propres au germanium cristallin (0,243 et 0,397 nm). Les aires sous les deux premiers pics indiquent que la coordination dans les première et deuxième sphères de coordination correspond à peu près aux valeurs 4 et 12, tout comme dans le germanium cristallin. Ceci témoigne du fait que la structure de l'ordre à courte distance du germanium amorphe demeure la même que dans le germanium cristallin. Pour les autres sphères de coordination il n'existe pas de correspondance totale entre les dispositions des atomes dans les phases cristalline et amorphe. Par exemple, pour les courbes de la distribution radiale (voir également *Tableau 11.1*) le pic relatif à la distance de 0,465 nm est absent dans le germanium métallique, alors qu'il y a un pic à la distance de 0,503 nm, absent dans le germanium cris-

Tableau 11.1

Positions des maxima de la distribution radiale de Ge amorphe, nm	Distances interatomiques dans un Ge cristallin, nm
0,247	0,243
0,401	0,397
—	0,465
0,503	—
—	0,562
0,592	0,612
0,680	0,687
0,760	0,631

tallin. Il s'ensuit que le germanium amorphe se compose surtout d'un matériau à structure du type diamant et aux distances identiques à celles du germanium cristallin ; le silicium amorphe présente une situation analogue. Toutefois, dans le cas du silicium la courbe de distribution radiale ne possède pas non plus de pic correspondant à la distance de 0,45 nm du silicium cristallin, mais possède un pic à la distance de 0,465 nm, absent dans le silicium cristallin. En analysant les courbes de la distribution radiale, M. Coleman et D. Thomas ont abouti à la conclusion que le silicium amorphe se compose de 60 % de matériau dont la structure correspond à celle du type diamant, et de 40 % dont la structure est constituée par des atomes disposés d'après la loi du dodécaèdre pentagonal.

Sur la base de l'analyse des figures de diffraction et des figures électroniques microscopiques fournies par le germanium amorphe déposé par vaporisation dans le vide sur un support de sel gemme, S. Mader a montré que le film amorphe constitue un conglomérat de particules de dimensions allant de 5 à 10 nm. Ces particules se composent d'un nombre différent de macles primaires et secondaires. Les macles sont orientées autour de la direction générale ⟨110⟩ et forment des anneaux pentagonaux. Comme l'a montré M. Brodski, la possibilité de la formation des anneaux pentagonaux est facilitée par la présence des défauts (clusters, microcavernes, etc.).

La figure 11.1, *b* représente le schéma de la formation de tels anneaux à partir des anneaux hexagonaux caractéristiques de la structure du type diamant. Lorsque l'atome A s'éloigne du nœud, les atomes en position B se rapprochent tant que le permet la rigidité de la liaison. Ce rapprochement est naturellement facilité avec l'augmentation dans la structure des atomes A éloignés, ceci rendant possible les rotations des tétraèdres constitués par les atomes de germanium (silicium). La formation des anneaux pentagonaux et leur

adaptation à l'architecture du motif hexagonal principal aboutissent probablement à l'apparition dans la structure du germanium (silicium) amorphe d'une nouvelle distance Ge-Ge (Si-Si) égale à 0,503 (0,465) nm observée sur les courbes de distribution radiale. Le départ de l'atome de la position A conduit à la disparition des distances 0,465 et 0,687 nm entre les atomes Ge en positions A et C et A et D (voir fig. 11.1 et *Tableau 11.1*).

Ainsi, on peut constater que la structure des films de germanium (silicium) amorphe présente un mélange d'anneaux hexagonaux (i.e. que les traits de la structure du type diamant se conservent) et pentagonaux.

En raison de ce qui vient d'être dit, il convient d'insister sur le fait que dans les cristaux les atomes ou les molécules peuvent se disposer conformément à la symétrie d'ordres deux, trois, quatre et six, mais non pas à la symétrie d'ordre cinq.

Dans une structure non cristalline, non régulière, la disposition qui correspond à la symétrie d'ordre cinq est probablement une règle. La démonstration probante en a été faite par J.D. Bernal.

En tirant le bilan de ce qui vient d'être dit, on peut affirmer que la structure du germanium (silicium) amorphe est caractérisée par le même ordre à courte distance que la structure d'un cristal, mais la région où cet ordre est rigoureusement conservé n'est limitée que par la première sphère de coordination. Une situation analogue a lieu pour d'autres matériaux amorphes.

La théorie des solides amorphes prévoit deux modèles principaux de leur structure : à cristallites et à réseau continu.

En 1932 V. Zahariassen a émis l'hypothèse que les atomes d'un solide amorphe se répartissent sous la forme d'un réseau continu tridimensionnel semblable au réseau d'un cristal correspondant. Pourtant, à la différence du réseau cristallin, ce réseau est irrégulier : chacune de ses mailles est un peu déformée. En s'accumulant progressivement, les perturbations aléatoires des longueurs des liaisons et des angles entre elles amènent la disparition de l'ordre à longue distance. Alors, par exemple, chaque atome de la structure tétraédrique repose toujours au centre du tétraèdre déformé d'une façon aléatoire. La disparition de l'ordre à longue distance peut aussi être liée à la rupture des liaisons ainsi qu'à la violation de l'ordre due aux fluctuations aléatoires de la composition (désordre compositionnel des combinaisons amorphes). La figure 11.2 schématise les structures des solides cristallins et amorphes.

Une idée quelque peu différente a été émise par A. Lébédev. Il a supposé que les corps non cristallins se composent des « cristallites » très fines ou des régions dont la disposition des atomes est ordonnée au maximum.

Malheureusement les efforts des chercheurs pour élucider la structure réelle des solides amorphes, tout comme les discussions

poursuivies pendant de nombreuses années, n'ont pas réussi pour le moment à résoudre le problème. Cette situation ne fait que souligner qu'il existe probablement dans la nature des corps amorphes aussi bien à structure de réseau continu qu'à structure à cristallites fines, ainsi que des solides qui cumulent les fragments d'un réseau continu et d'une structure cristalline.

A la question lequel des deux modèles correspond à chaque cas concret, il est difficile de répondre de façon univoque du fait qu'il n'existe pas de méthodes directes permettant d'observer la structure atomique des solides amorphes. Les méthodes de diffraction existantes (diffraction des rayons X, des électrons, des neutrons), comme nous l'avons déjà dit au Ch. 1 sont prévues pour les calculs. A titre

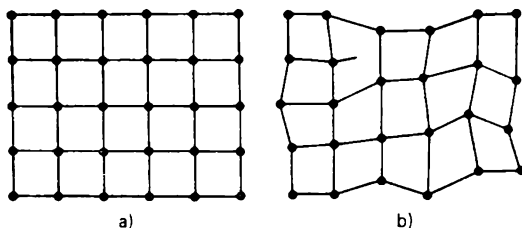


Fig. 11.2. Structures d'un cristal (*a*) et d'un solide amorphe (*b*)

d'information de départ, pour le calcul de la structure on utilise la figure de diffraction obtenue expérimentalement à partir de l'objet d'étude, qui permet de ne juger sûrement que de la structure d'ordre à courte distance dans les régions de 0.5 à 1 nm. Il convient de souligner que pour l'analyse de la structure des solides amorphes d'après les courbes de distribution radiale de la densité atomique il faut utiliser les notions cristallo-chimiques bien établies suggérées par les méthodes modernes de l'analyse structurale des cristaux. Il n'est certes pas question des corrections terminologiques des vagues notions sur les cristallites, les réseaux désordonnés des structures des solides amorphes. Il s'agit de la mise en évidence dans les matériaux amorphes des motifs structuraux typiques pour les corps cristallins.

11.2. Spectre énergétique des solides non cristallins

Les multiples données expérimentales obtenues à ce jour témoignent de l'existence dans les solides amorphes, tout comme dans les cristaux, de zones permises et interdites du spectre énergétique, i.e. de l'existence des bandes permises et interdites. Cependant, la bande interdite des corps amorphes comporte certains états permis, en partie identiques aux niveaux locaux ordinaires des solides cris-

tallins, liés, par exemple, aux impuretés ou aux défauts. En même temps les expériences permettent d'affirmer que les niveaux disposés dans la bande interdite d'un corps non cristallin peuvent être conditionnés non seulement par les atomes d'impureté, mais par d'autres causes liées à la structure du corps considéré.

Ainsi, l'expérience témoigne avec une certitude suffisante que, malgré l'absence de l'ordre à longue distance dans les corps amorphes, quelques traits ne serait-ce qu'isolés de la théorie des bandes gardent leur sens. En même temps il est clair que par suite de l'absence de l'ordre à longue distance dans les systèmes envisagés, les états à valeurs données de la quasi-impulsion ne sont pas stationnaires. Au fond, cela signifie que la diffusion des porteurs de charge dans un champ apériodique est si intense que la quasi-impulsion n'est pas conservée même approximativement. En vertu de ce fait l'idée sur la loi de dispersion en tant que liaison fonctionnelle entre l'énergie et la quasi-impulsion perd son sens. Cela signifie que pour les solides désordonnés il est impossible d'introduire la notion de la surface de Fermi. On ne peut non plus introduire pour eux la notion de la zone de Brillouin. Notons que toutes les notions dénombrées sont des plus importantes dans la théorie des bandes ordinaire d'un solide.

Dans ces conditions il faut en premier lieu élucider lesquelles des notions associées au cristal gardent leur sens pour les systèmes désordonnés. L'une de ces notions, applicables aussi bien aux corps cristallins que non cristallins, est la densité des états $N(E)$. Elle est déjà introduite dans la théorie élémentaire du gaz parfait, et comme nous l'avons vu, elle est utilisée largement dans la physique du solide. La grandeur $N(E)\,\mathrm{d}E$ présente le nombre d'états dans un volume unité, admissibles pour un électron à spin donné et d'énergie comprise dans l'intervalle de E à $E+\mathrm{d}E$. Les états des corps amorphes peuvent être occupés ou vacants et le produit $N(E)\,f(E)\,\mathrm{d}E$ est le nombre d'états occupés dans un volume unité. Ici $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_BT)}+1}.$$

La densité des états peut être déterminée expérimentalement, par exemple, d'après la photoémission ou l'effet du champ.

Nous avons montré plus haut que pour un solide cristallin à périodicité parfaite, la densité des états des bandes diminue brusquement jusqu'à zéro. La deuxième conséquence importante de la périodicité est que les états ne sont pas localisés dans l'espace et la fonction d'onde se propage dans tout le réseau. Les violations locales de la périodicité dues à l'introduction dans le cristal des atomes d'impureté ou des défauts, conduisent à l'apparition dans la bande interdite des états permis isolés. A la différence des états « de bande », ces états sont localisés dans l'espace et l'électron qui se trouve dans

la région d'un des centres d'impureté ne se répand pas suivant les autres centres. Sa fonction d'onde décroît exponentiellement jusqu'à zéro, i.e. reste localisée.

Pour les corps non cristallins le rôle des états localisés est exceptionnel. Leur apparition est due en premier lieu à l'absence de la périodicité. Considérons ce qui se produira avec une bande énergé-

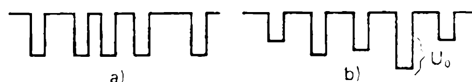


Fig. 11.3. Energie potentielle dans le modèle de Lifchitz (*a*) et d'Anderson (*b*)

tique dans le cas d'une énergie potentielle apériodique. A cet effet il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron dans le champ d'un potentiel V désordonné :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\,\psi = 0. \tag{11.1}$$

Le potentiel désordonné peut être créé de deux façons :

1) en déplaçant chaque centre (atome) d'une distance aléatoire et en perturbant de cette façon l'ordre à longue distance (fig. 11.3, *a*) ;

2) en ajoutant une énergie potentielle aléatoire U_0 à chaque puits de potentiel (fig. 11.3, *b*).

Le problème à potentiel de la forme 1) a été résolu par I. Lifchitz, et à potentiel de la forme 2), par P. Anderson.

Considérons d'abord le résultat obtenu par Anderson. En utilisant le potentiel de la forme 2), Anderson a posé le problème suivant. Supposons qu'à l'instant $t = 0$ un électron est placé dans un puits. Qu'adviendra-t-il à $t \to \infty$? Une probabilité finie pour que l'électron à 0 K diffuse à une grande distance existe-t-elle, ou la probabilité de trouver l'électron à une grande distance diminue-t-elle exponentiellement avec la distance et dans ce cas il n'y a pas de diffusion ?

Il s'est avéré que si U_0/I, où I est l'intégrale de recouvrement des puits voisins, est plus grand qu'une certaine constante, la diffusion n'existe pas. Cela signifie que les fonctions d'onde de tous les électrons du système sont exponentiellement décroissantes avec la distance r du puits correspondant. Autrement dit, pour les valeurs du paramètre U_0/I suffisamment grandes, tous les états sont localisés. Si U_0/I est plus petit que la valeur critique considérée, au centre de la bande apparaissent des états délocalisés *) (fig. 11.4).

Une situation analogue a lieu dans le cas de l'utilisation du potentiel de Lifchitz.

---

*) Notons que ce qui vient d'être dit se rapporte au cas tridimensionnel. Dans un système unidimensionnel les états sont toujours localisés.

Les états localisés examinés sont liés aux fluctuations de l'énergie potentielle; on les appelle donc souvent *états fluctuants*. Mott a postulé qu'il existe dans la bande de conduction des corps amorphes une énergie limite E_c, et dans la bande de valence, une énergie correspondante E_v qui sépare les états localisés des états non localisés. L'énergie E_c (ou E_v) peut avoir une valeur dont la densité des états $N(E_c)$ est déjà très grande; par exemple, pour le silicium amorphe $N(E_c) \approx 10^{19}$ eV^{-1}·cm^{-3}.

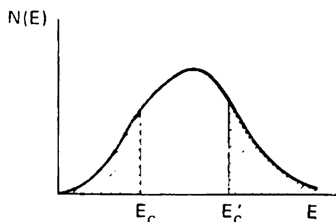


Fig. 11.4. Densité d'états dans le modèle d'Anderson.

Les états localisés sont hachurés. Les valeurs de l'énergie E_c et E'_c séparent les régions d'énergie où les états sont localisés et délocalisés

La nature d'un corps non cristallin peut donner lieu à deux éventualités:

1) il existe une limite inférieure exacte (en comptant à partir de E_c) du spectre des états fluctuants: la probabilité de l'apparition d'un niveau fluctuant à énergie d'ionisation dépassant une certaine valeur critique est identiquement nulle;

2) il n'existe pas de limite inférieure exacte des niveaux fluctuants du spectre, ou plus exactement, elle tombe au-delà de la bande interdite.

Pour ces deux cas la relation entre la densité des états et l'énergie est visualisée sur la figure 11.5. Cette figure donne aussi à titre de comparaison la dépendance correspondante pour un cristal.

Il est clair que dans le premier cas (fig. 11.5, *b*) l'idée de la bande interdite garde un sens exact: il existe une région d'énergies où la

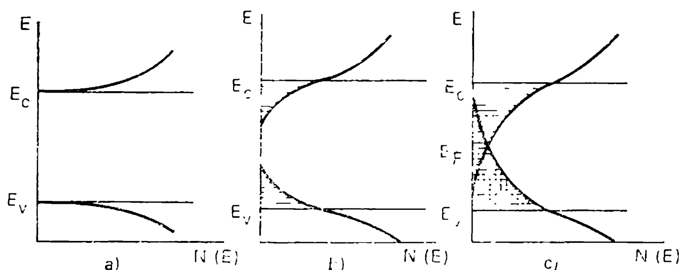


Fig. 11.5. Relation entre la densité des états et l'énergie d'un cristal (*a*) et des solides amorphes (*b*, *c*). Les états localisés sont hachurés

densité des états est identiquement nulle. On suppose que de tels spectres énergétiques appartiennent aux matériaux non cristallins transparents. Dans le deuxième cas, tout l'intervalle énergétique $E_v < E < E_c$ est rempli de niveaux discrets, il n'existe donc pas de

bande interdite dans le sens que nous avons examiné précédemment. Néanmoins, la région $E_c - E_v$ indiquée diffère en principe des bandes permises. Ainsi, les électrons localisés ici sur des niveaux discrets ne peuvent participer au transport de la charge que par sauts. A $T \to 0$, la probabilité de ces derniers tend vers zéro, de sorte que leur contribution à la conductivité électrique disparaît complètement. En vertu de ce fait la région des énergies occupée par les états localisés peut également être nommée bande interdite.

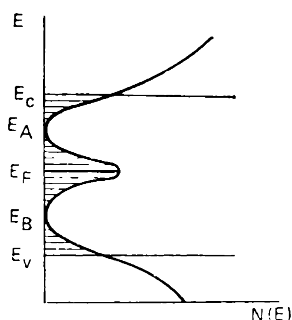


Fig. 11.6. Relation entre la densité des états et l'énergie dans un solide non cristallin en présence des états « de défauts » localisés. Les états localisés sont hachurés

Souvent pour désigner cet intervalle des énergies on emploie le terme d'*écart de mobilité*. Son origine est liée à la circonstance suivante. Si les électrons occupant les états à $E < E_c$ participent à la conductivité, leur mobilité est faible par suite de l'allure par sauts du mouvement. Avec $E > E_c$, la transition est réalisée suivant les états non localisés, de sorte que la mobilité croît de quelques ordres. Ainsi, quand l'énergie E passe par les valeurs de E_c (ou de E_v dans la bande de valence), on observe un saut de la mobilité. Les termes de « bande de conduction » et « bande de valence » sont utilisés également dans la physique des matériaux non cristallins. On les rapporte alors aux régions des énergies occupées par les états non localisés des électrons et des trous.

En plus des états localisés d'origine fluctuante, dans les corps amorphes peuvent apparaître des états localisés liés aux atomes d'impureté et aux défauts de structure du type liaisons rompues, etc. En présence de tels états la densité des états $N(E)$ s'avère fonction d'énergie non monotone. Le pic des états localisés liés aux défauts de structure se situe ordinairement dans le voisinage du centre de l'écart de mobilité (fig. 11.6). Lorsque la densité des états localisés dans l'écart de mobilité est élevée, le niveau de Fermi se situe dans la bande des états défectueux. Un tel modèle de la densité des états a été proposé par Mott et Davis.

Les idées que nous venons d'exposer permettent de reporter aux corps amorphes l'explication de la différence entre les diélectriques, les semi-conducteurs et les métaux, qui a été donnée par la théorie des bandes des solides ordinaire. Si le niveau de Fermi repose dans la région des états non localisés, le matériau est un métal. Sa résistance à $T \to 0$ K tend vers une certaine valeur finie. Mais si aux basses températures le niveau de Fermi se trouve dans l'intervalle d'énergie occupé par les états localisés, le matériau est un

semi-conducteur ou un diélectrique. Alors, la conductivité peut être de deux types:

1) transition des porteurs suivant les états non localisés d'une façon analogue à celle qui a lieu dans les semi-conducteurs cristallins. Il est évident que dans ce cas les électrons doivent être excités à partir des états localisés en états délocalisés;

2) transition par sauts d'un état localisé en un autre. Cette forme de transition est analogue à la conductivité par sauts suivant les impuretés dans les semi-conducteurs cristallins.

11.3. Semi-conducteurs amorphes

En 1956 N. Gorunova et B. Kolomietz ont découvert que certains verres à base de chalcogènes (soufre, sélénium, tellure) possèdent les propriétés des semi-conducteurs. L'établissement de ce fait ainsi que les ouvrages fondamentaux ultérieurs de A. Ioffe et A. Reguel, A. Goubanov, N. Mott et E. Davis, ont servi de stimulant à un grand nombre de recherches théoriques et expérimentales.

Actuellement il est clair que les semi-conducteurs amorphes peuvent être divisés en trois groupes:

1. Solides amorphes à liaisons tétraédriques, tels que le silicium, le germanium, les combinaisons $A^{III}B^{V}$. Ces semi-conducteurs ne peuvent pas être obtenus à l'état amorphe par refroidissement de la fusion. On les fabrique ordinairement sous la forme de films minces à l'aide de différentes méthodes de précipitation (évaporation thermique dans le vide, déposition par pulvérisation cathodique, etc.). Dans une mesure notable leurs propriétés sont semblables à celles des analogues cristallins.

2. Verres chalcogènes, matériaux non cristallins contenant des atomes des chalcogènes (soufre, sélénium, tellure), obtenus par refroidissement de la fusion. Ils sont en principe insensibles aux impuretés, possèdent des caractéristiques tension-courant symétriques, subissent diverses modifications structurales.

3. Verres dont la composante principale est formée par les éléments du Ve groupe de la classification de Mendéléev. D'après leurs propriétés ces semi-conducteurs amorphes occupent une position intermédiaire entre les verres chalcogènes et les semi-conducteurs amorphes à liaisons tétraédriques.

Voici un exposé sommaire des propriétés essentielles des semi-conducteurs amorphes.

Dépendance entre la conductivité électrique et la température (dans le cas du courant permanent). Supposons que dans un semi-conducteur amorphe la densité des états est de la forme représentée sur la figure 11.6. Dans le cadre de ce modèle il convient de distinguer trois mécanismes de conductivité.

1. Conductivité liée aux porteurs excités jusqu'aux états non localisés. Dans ce cas la transition est analogue à la transition propre aux semi-conducteurs cristallins. L'expérience montre que dans de nombreux semi-conducteurs amorphes le courant est transporté par les trous. Alors,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(E_F - E_v)/(k_B T)\right], \qquad (11.2)$$

où le facteur σ_0 préexponentiel ne dépend pas de T. D'après les évaluations de N. Mott, $\sigma_0 \approx 350\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'expérience montre que pour la plupart des semi-conducteurs amorphes les valeurs de σ_0 reposent dans l'intervalle de 100 à 500 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. On peut l'écrire sous la forme suivante :

$$\sigma_0 = eN(E_v)\, k_B T \mu_0. \qquad (11.3)$$

Puisque d'après l'expérience σ_0 ne dépend pas de la température, il faut s'attendre à ce qu'aux états non localisés la mobilité des porteurs varie de façon inversement proportionnelle à la température.

2. Conductivité liée aux porteurs excités jusqu'aux états localisés reposant dans les « queues » des bandes, au voisinage des E_A ou E_B (fig. 11.6). Si le courant est également transporté par les trous, la conductivité réalisée dans ce cas par des sauts est déterminée par l'expression :

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left[-(E_F - E_B + \Delta E_1)/(k_B T)\right]. \qquad (11.4)$$

Ici E_B est l'énergie de l'extrémité de la « queue » des états fluctuants ; ΔE_1, l'énergie d'activation des sauts.

Nous avons déjà noté dans ce qui précède que la mobilité des porteurs suivant les états localisés est sensiblement inférieure à celle suivant les états non localisés. D'autre part, dans la « queue » la densité des états est plus faible que dans la bande permise. Il en résulte que σ_1 est ordinairement de 10^2 à 10^4 fois plus petite que σ_0.

3. Conductivité liée aux porteurs qui effectuent des sauts entre les états localisés dans le voisinage du niveau de Fermi. Ce processus est analogue à la conductivité par saut suivant les impuretés dans les semi-conducteurs compensés fortement alliés. Dans le domaine des états localisés un électron à énergie donnée ne peut s'éloigner assez loin de son centre de localisation. Bien que le recouvrement des fonctions d'onde de certains états correspondant aux puits de potentiel assez proches soit possible, il est insuffisant pour qu'à T 0 K la conductivité du système soit différente de zéro. Dans la région des états localisés la transition stationnaire de la charge peut se produire seulement par sauts des porteurs de charge entre les états à énergies différentes (fig. 11.7).

Lors du saut à un état énergétique plus élevé l'énergie doit être fournie à l'électron par un phonon. Il est clair que les phonons ne jouent un rôle qu'aux températures différentes de zéro. Lorsque le

niveau de Fermi repose dans la bande des états localisés et $T \to 0$ K, dans le cas du courant permanent la conductivité s'annule. Il en est ainsi du fait que les sauts aux niveaux inférieurs à E sont impossibles (en vertu du principe de Pauli), alors que les sauts aux niveaux depuis $E > E_F$ demandent des dépenses d'énergie. Ainsi, dans la région des énergies occupées par les états localisés ($E_v < E < E_c$) à $T = 0$ K la conductivité électrique est également nulle.

Il est évident qu'à la conductivité de saut participent seulement les électrons des énergies dans l'intervalle d'ordre $k_B T$ dans le voisinage du niveau de Fermi. Le nombre de tels électrons

$$n = N(E_F)\, k_B T,$$

où $N(E_F)$ est la densité des états dans le voisinage du niveau de Fermi. La probabilité du saut de l'électron d'un état localisé en un autre à énergie plus grande est proportionnelle au facteur de Boltzmann $\exp[-\Delta E/(k_B T)]$, où ΔE est la différence des énergies dans deux états, qui dépend du recouvrement des fonctions d'onde. Compte tenu de ce fait Mott a trouvé que la conductivité de saut suivant les états localisés dans le voisinage du niveau de Fermi est déterminée par l'expression

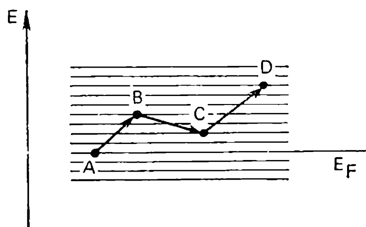


Fig. 11.7. Mécanisme de la conductivité de saut.
Au-dessous de E_F les états sont occupés par des électrons ; plus haut, ils sont libres (à $T = 0$ K), les flèches indiquent trois sauts successifs

$$\sigma = e^2 p R^2 N(E_F). \tag{11.5}$$

Ici la probabilité du saut

$$p = \nu \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right); \tag{11.6}$$

R est la distance à laquelle est réalisé le saut ; α, un certain coefficient qui dépend du degré de recouvrement des fonctions d'onde (avec un recouvrement important le facteur de (11.6) qui dépend de ce recouvrement, est nul) ; ν, le facteur qui dépend du spectre des phonons. Les valeurs de ν peuvent varier dans une large marge. Pour de nombreux semi-conducteurs amorphes on peut adopter $\nu \approx \approx (10^{12}$ à $10^{13})$ s^{-1}.

L'énergie d'activation moyenne des sauts ΔE est d'autant plus faible, que la densité des états est plus élevée. Avec une localisation forte un électron saute seulement à un état localisé le plus proche. Ainsi,

$$\Delta E \approx \frac{1}{R^3 N(E_F)}. \tag{11.7}$$

Dans la région de basses températures il s'avère que ΔE n'est pas constante. Ici les électrons peuvent avec une plus grande probabilité sauter en des états plus éloignés, dont la différence des énergies peut être plus petite que pour les états les plus proches. Alors, la conductivité de saut est déterminée par l'expression :

$$\sigma = \sigma_2 \exp [-(T_0/T)^{1/4}] \tag{11.8}$$

nommée **loi de Mott**. Les paramètres σ_2 et T_0 dépendent de la densité des états dans le voisinage de E_F et du rayon de localisation des fonctions d'onde.

La forme générale de la relation de la conductivité en coordonnées $\ln \sigma$ par rapport à T^{-1}, compte tenu de tous les mécanismes de transition dénombrés, est visualisée sur la figure 11.8. Le domaine *1* correspond à la transition suivant les états non localisés ; le *2*, suivant les états des « queues » des bandes ; les *3* et *3'*, suivant les états localisés dans le voisinage du niveau de Fermi. Sous ces conditions le secteur *3'* vérifie la loi de Mott. Si la densité des états liés aux défauts est grande, il faut s'attendre à ce que l'intervalle des températures dans lequel le processus *2* soit dominant n'existe pas. Dans ce cas le secteur *3* est suivi tout de suite par le secteur *1*.

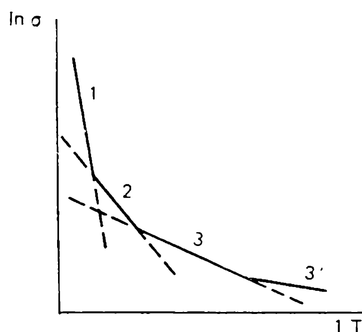


Fig. 11.8. Relation entre la température et la conductivité d'un semi-conducteur amorphe à densité des états visualisée sur la figure 11.6

De nombreuses recherches expérimentales confirment les considérations exposées. Ainsi, la conductivité électrique de la plupart des verres chalcogènes, en présence du courant continu et aux températures proches de la valeur ordinaire, est clairement décrite par l'expression

$$\sigma = c \exp [-E/(k_B T)].$$

La figure 11.9 visualise certaines dépendances entre $\ln \sigma$ et T^{-1} pour les verres chalcogènes dans lesquels E varie de 0,3 à 1 eV.

Les mécanismes de transition dénombrés se manifestent d'une façon particulièrement suggestive dans le silicium amorphe contenant de l'hydrogène. L'hydrogène de ce matériau sature les liaisons rompues, et par là même diminue notablement la densité des états localisés des défauts. Ordinairement $N(E_F)$ ne dépasse pas 10^{16} à 10^{17} $eV^{-1}\cdot cm^{-3}$. Dans le domaine des températures inférieures à 130 ou 140 K ce semi-conducteur donne lieu à une conductivité suivant les états au voisinage de E_F, dans l'intervalle $130 < T <$

< 250 K, suivant les états dans les « queues » des bandes, et pour $T > 250$ K, suivant les états non localisés. Mais si dans le silicium amorphe la densité des états défectueux est élevée ($\sim 10^{19}$ à 10^{20} eV^{-1} $\times cm^{-3}$), alors, depuis les températures les plus basses jusqu'à la

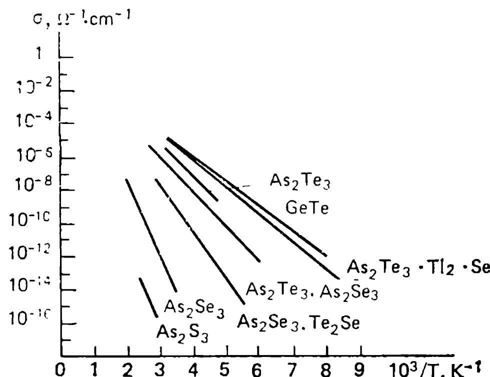


Fig. 11.9. Relation entre la conductivité et la température de certains semi-conducteurs chalcogènes

température ordinaire la dépendance de la conductivité respecte la loi de Mott, i.e. que parmi les états dans le voisinage du niveau de Fermi domine la transition par sauts.

Mobilité. Dans le domaine des états délocalisés des semi-conducteurs amorphes on peut introduire, tout comme pour les cristaux, l'idée de la *mobilité*:

$$\mu = e\tau/m, \qquad (11.9)$$

où τ est le temps de relaxation. En utilisant la notion du libre parcours, écrivons

$$\mu = el/(mv). \qquad (11.10)$$

Ici l est le libre parcours moyen ; v, la vitesse moyenne de l'électron. Avec $E > E_c$ les porteurs se déplacent suivant une allure de bande pure, décrite par l'équation de Boltzmann. Ici, comme dans le cas des semi-conducteurs cristallins $l > \lambda$ (λ est la longueur d'onde de l'électron).

Si l'on connaît la densité des états près de la limite de l'écart de mobilité $N(E_c)$, le nombre d'électrons aux énergies voisines de E_c est

$$n = N(E_c)\, k_B T \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)}{k_B T}\right]. \qquad (11.11)$$

La conductivité étant alors

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(E_c - E_F)/(k_B T)\right] \qquad (11.12)$$

et d'autre part, $\sigma = en\mu$, près de E_c la mobilité s'écrit:

$$\mu_c = \sigma_0/(eN(E_c)\,k_BT). \tag{11.13}$$

Ici, comme dans ce qui précède, $\sigma_0 \approx 350\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$. D'après les évaluations de Mott, à la température ordinaire $\mu_c \approx 12\ cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$. Des expressions analogues peuvent s'obtenir pour les trous de la bande de valence.

Formellement on peut introduire également la mobilité dans le domaine $E < E_c$, où la transition est déterminée par les sauts. Si la conductivité est décrite par l'expression de la forme (11.5), il vient

$$\mu = \frac{1}{6}\nu\,\frac{eR^2}{k_BT}\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_BT}\right). \tag{11.14}$$

Ici nous négligeons le facteur $e^{-2\alpha R}$, ce qu'on peut faire dans le cas d'une localisation très poussée. Ordinairement, $\nu \approx 10^{12}\ s^{-1}$. Près

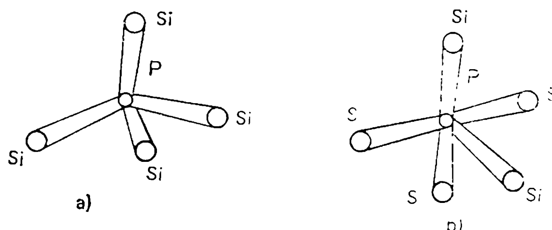


Fig. 11.10. Position hypothétique de l'atome de phosphore dans le silicium cristallin (*a*) et amorphe (*b*)

de E_c on peut adopter $\Delta E \leqslant k_BT$. Ainsi, lorsque l'énergie passe par la valeur $E = E_c$ (ou dans la bande de valence, par E_v), la mobilité diminue environ de 10^3 fois. Ceci constitue précisément le *saut de mobilité*.

Influence des impuretés sur les propriétés électriques des semi-conducteurs amorphes. Pendant longtemps on considérait qu'à la différence des semi-conducteurs cristallins, les semi-conducteurs amorphes sont insensibles aux impuretés. Les tentatives faites pour les allier aux atomes donneurs ou accepteurs dans les semi-conducteurs cristallins n'aboutissaient pas. L'une des explications de ce comportement a été donnée par Goubanov, et un peu plus tard, par Mott. Elle se ramenait à ce que les corps amorphes peuvent être le siège d'une reconstruction des liaisons telle que tous les électrons de valence de l'atome d'impureté participent aux liaisons. Ainsi, dans le silicium cristallin un atome de phosphore forme quatre liaisons covalentes. Le cinquième électron de valence de l'atome d'impureté ne participe pas à la formation des liaisons. On suppose que dans le silicium ou le germanium amorphe un atome de phosphore est entouré de cinq atomes de silicium (fig. 11.10). S'il en est ainsi,

dans les semi-conducteurs amorphes les niveaux d'impureté ne doivent pas se former.

B. Kolomietz et ses collaborateurs ont émis un autre point de vue. Ils ont attribué l'absence de la conductivité d'impureté à la compensation des impuretés par les états localisés situés dans l'écart de mobilité. Supposons qu'un atome d'impureté d'un semi-conducteur amorphe (par exemple, le phosphore dans le silicium amorphe) se trouve dans le même entourage que dans le cristal et forme ainsi un niveau donneur dans la bande interdite. Supposons que la distribution des états localisés dans la bande est de la forme prédite par Mott. La structure du semi-conducteur étant amorphe, les positions des niveaux d'impureté associés aux divers atomes d'impureté se distinguent quelque peu l'une de l'autre. De la sorte, lorsque la concentration d'impureté est assez élevée, il se forme une bande d'impureté (fig. 11.11).

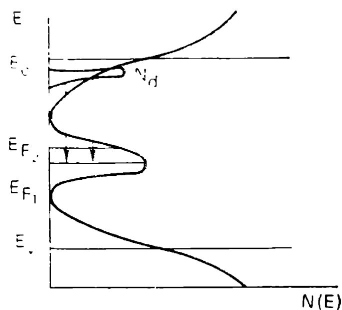


Fig. 11.11. Mécanisme de compensation des niveaux donneurs dans un semi-conducteur amorphe

A la différence d'un semi-conducteur cristallin où à la température ordinaire les électrons passent des niveaux donneurs menus dans la bande de conduction, ici ils passent surtout aux états localisés dans le voisinage du niveau de Fermi. Avec une densité élevée des états ceci conduit à un déplacement négligeable du niveau de Fermi de la position E_{F_1} en position E_{F_2}, et les propriétés électriques du semi-conducteur ne changent pratiquement pas. La nouvelle position du niveau de Fermi peut être trouvée d'après la condition

$$n = N_d^+ + \int \frac{N(E)}{1+e^{(E-E_F)/(k_BT)}} \, dE + \Delta n(E_c). \qquad (11.15)$$

Ici n est la concentration totale des électrons; $\Delta n(E_c)$, la concentration des électrons dans la bande de conduction. Il s'ensuit de la figure 11.11 et de l'expression (11.15) que la conductivité d'impureté peut s'obtenir si l'on parvient à diminuer d'une façon quelconque la densité des états de la bande interdite. La deuxième voie consiste à introduire dans le semi-conducteur un grand nombre d'atomes d'impureté, de façon à compenser les états défectueux. Tout ceci est évidemment possible à condition que les atomes d'impureté forment dans la bande interdite des niveaux donneurs ou accepteurs.

En 1975 W. Spire et P. Le Combais ont obtenu un silicium amorphe de type n et p en le cultivant par décomposition du silane (SiH_4). Pour obtenir des couches du type n, on ajoutait au silane du phosphi-

ne (PH_3), pour former des films de type *p*, on ajoutait du diborane (B_2H_6). Le silicium amorphe obtenu de cette façon contenait 45 pour cent atomiques d'hydrogène lequel, comme nous l'avons noté plus haut, sature les liaisons rompues et diminue sensiblement la densité des états dans l'écart de mobilité. La dépendance entre la conductivité électrique du silicium amorphe et la teneur du silane en phosphine et diborane, établie par Spire et Le Combais, est visualisée sur la figure 11.12. Ces données témoignent qu'au moins

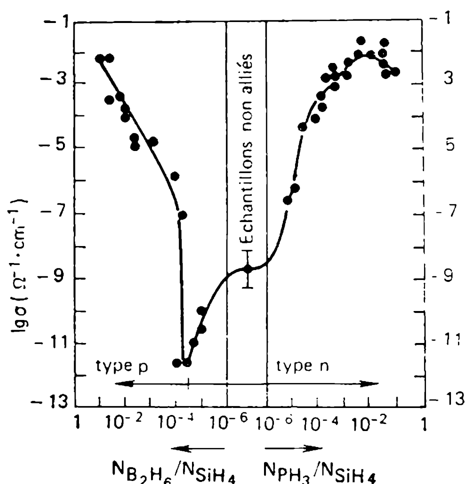


Fig. 11.12. Conductivité électrique du silicium amorphe allié au phosphore et au bore (données de Spire et de Le Combais)

une partie des atomes de phosphore et de bore qui pénètrent dans le film de silicium amorphe occupent une position de substitution et la configuration de leurs liaisons est la même que celle observée dans le silicium cristallin.

Actuellement pour allier le silicium amorphe (et le germanium) on utilise outre le phosphore et le bore, des impuretés telles que l'arsenic, l'antimoine, l'indium, l'aluminium, etc. On a ainsi établi par la méthode directe que dans le silicium amorphe, tout comme dans le silicium cristallin, le nombre de coordination de l'arsenic est égal à quatre. D'autre part, pour obtenir des couches de type *n*, on introduit dans le silicium amorphe de basse densité d'états, des atomes d'éléments alcalins qui manifestent dans les interstices les propriétés des donneurs.

La concentration de l'impureté introduite lors de l'utilisation des méthodes thermodynamiques traditionnelles telles que la diffusion, ne dépasse pas une certaine limite déterminée par la solubilité. En même temps, par la méthode d'implantation ionique on peut

introduire dans un semi-conducteur des atomes d'impureté en quantité pratiquement illimitée. Il devient possible de réaliser de cette façon la deuxième voie: d'obtenir une conductivité d'impureté en introduisant une forte concentration de donneurs ou d'accepteurs. Sans diminuer au préalable la densité des états localisés, nous avons réussi par bombardement avec des ions de phosphore, d'arsenic et de bore à obtenir un silicium amorphe dont la conductivité était déterminée par la forme de l'impureté et sa concentration. Le bombardement par le phosphore et l'arsenic a fourni des films de type n, et par le bore, des films de type p.

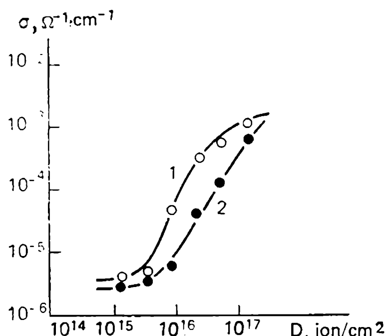


Fig. 11.13. Influence de la dose d'irradiation aux ions de phosphore (*1*) et de bore (*2*) sur la conductivité du silicium amorphe

La relation entre la conductivité électrique du silicium amorphe et la dose d'irradiation est visualisée sur la figure 11.13. On voit que tant que la dose d'irradiation ne dépasse pas une certaine valeur de seuil, la croissance de la conductivité électrique n'est pas brusque. Pratiquement tous les électrons passent alors des niveaux d'impureté donneurs aux états localisés proches de E_F. Ce n'est que lorsque tous ces états sont remplis que commence à dominer la conductivité d'impureté liée au passage des électrons de la bande de donneurs vers la bande de conduction. Le germanium amorphe présente une situation analogue.

Ainsi, dans les semi-conducteurs amorphes à liaisons tétraédriques les impuretés jouent le même rôle que dans les analogues cristallins, mais l'alliage des semi-conducteurs est moins efficace par suite de la densité élevée des états localisés dans l'écart de mobilité.

Les semi-conducteurs chalcogènes vitreux sont moins sensibles aux impuretés introduites. Ceci est lié aux particularités des liaisons chimiques de ces matériaux. Les recherches de ces dernières années permettent de dire qu'il est possible de modifier par l'introduction des atomes d'impureté le spectre des états locaux dans la bande interdite de ces semi-conducteurs.

Propriétés optiques. L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs cristallins fournit une large information sur leur structure de bande. Les mesures optiques des semi-conducteurs amorphes peuvent également fournir des données sur leur spectre énergétique. Le rôle primordial appartient ici à la mesure des spectres d'absorption. Il est commode de comparer ces derniers avec le spectre de ces mêmes matériaux à l'état cristallin. Ceci peut se faire dans le cas

du germanium, du silicium, des combinaisons $A^{III}B^{V}$ de sélénium et de tellure. La figure 11.14 représente à titre d'exemple le bord du spectre d'absorption optique du silicium amorphe comparé avec le spectre correspondant du silicium cristallin. Des données analogues sont obtenues pour le germanium amorphe, l'arséniure et l'antimoniure d'indium et certains autres semi-conducteurs.

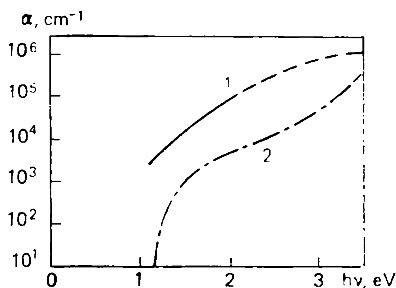


Fig. 11.14. Discontinuité du spectre d'absorption optique du silicium amorphe (*1*) et cristallin (*2*)

L'analyse des courbes d'absorption fournies par des corps cristallins différents permet de noter les faits suivants.

1. A une certaine valeur seuil de la fréquence ν_0, voisine de la limite rouge de l'absorption de la lumière entre les bandes, dans un matériau cristallin, le coefficient d'absorption α des corps amorphes décroît sensiblement. Suivant les conditions de confection d'un semi-conducteur amorphe on observe deux types de comportement :

a) près de la fréquence ν_0 le coefficient d'absorption disparaît brusquement en s'annulant avec $\nu < \nu_0$ (courbe *2* de la figure 11.14). Cette forme de relation $\alpha(\nu)$ témoigne de l'existence des bords des bandes assez nets dans un corps amorphe ;

b) avec $\nu < \nu_0$ le coefficient d'absorption diminue assez progressivement, en restant également fini dans le domaine des fréquences plus faibles (courbe *1* de la figure 11.14). L'existence d'une telle « queue » optique est liée aux transitions optiques entre les états localisés aux bords des bandes, dont la densité tombe exponentiellement avec l'énergie. Dans plusieurs semi-conducteurs amorphes, en recourant aux diverses formes de traitement, on peut passer de la relation du type *b* à la relation du type *a*. Dans le silicium amorphe, par exemple, ce passage s'observe lorsqu'on introduit de l'hydrogène. Ceci est dû à la diminution de la densité des états de défauts dans l'écart de mobilité.

2. Pour la plupart des semi-conducteurs amorphes, la dépendance entre le coefficient d'absorption dans la région de la « queue » ($\nu < \nu_0$) et la fréquence est décrite par l'expression

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[\frac{\gamma(h\nu - E_g)}{k_B T}\right], \qquad (11.16)$$

où γ est une certaine constante ; E_g, la largeur de la bande interdite ; T coïncide avec la température thermodynamique tant que la température reste au-dessus d'une certaine valeur critique T_0. Lorsque la température devient plus basse que T_0, la grandeur qui figure

dans (11.16) coïncide avec T_0. De la sorte, la limite d'absorption ne dépend pas de la température dans le domaine des températures basses, et sous des températures plus élevées, elle devient plus étalée. La relation de la forme (11.16) observée depuis longtemps dans les cristaux alcalino-halogènes, ainsi que dans le sélénium trigonal CdS a reçu le nom de *règle d'Urbach*. La nature de l'étalement exponentiel de la limite d'absorption n'est pas définitivement élucidée.

3. Dans le domaine des fréquences dépassant le seuil ($\nu > \nu_0$) la dépendance entre le coefficient d'absorption et la température est de la forme:

$$\alpha = \text{const} \left(\frac{h\nu - E_g}{h\nu} \right). \qquad (11.17)$$

Cette expression est analogue quant à la forme à l'expression existante du coefficient d'absorption des transitions indirectes dans les semi-conducteurs cristallins. En mesurant les coefficients d'absorption avec $\nu < \nu_0$ et dans le domaine $\nu > \nu_0$ on peut déterminer la largeur « optique » de la bande E_g. Sa valeur correspond à la valeur de l'énergie pour laquelle la dépendance entre $\ln \alpha$ et $h\nu$ cesse d'être fonction linéaire de $h\nu$.

11.4. Utilisation des semi-conducteurs amorphes

L'aperçu des propriétés des solides amorphes donné plus haut qui est loin d'être complet témoigne que les matériaux non cristallins forment une classe de corps à grande variété des propriétés physiques. Pour la fabrication des solides amorphes leur sensibilité relativement faible aux impuretés rend possible l'application des méthodes plus simples et moins onéreuses que dans le cas de la croissance des monocristaux. Tout ce qui vient d'être dit nous permet dans son ensemble d'affirmer que les matériaux non cristallins seront utilisés à une échelle encore plus large.

De nos jours on considère que les domaines les plus prometteurs de l'utilisation des semi-conducteurs sont les suivants:

Electrophotographie (*xérographie*): processus qui met à profit les propriétés photoconductrices du verre au sélénium. Ce processus pendant longtemps incompris est dans ses grands traits devenu clair aujourd'hui. Pour obtenir une copie on charge d'abord la surface supérieure du film en verre au sélénium en y pulvérisant des ions positifs. Sur le support métallique qui porte le verre il se forme alors la charge négative de l'image. Ensuite, le film est éclairé par une lumière réfléchie par l'original copié. Là où sur l'original il y avait une lettre, la lumière est absorbée, là où il n'y avait pas de lettre, elle est réfléchie par la feuille et après être tombée sur le verre, son énergie est absorbée par les paires électron-trou du voisinage de la surface supérieure. Un fort champ électrique à l'intérieur du semi-

conducteur sépare les paires. Les électrons se déplacent vers le haut et neutralisent les ions positifs à la surface supérieure; les trous se déplacent vers le support métallique en y neutralisant la charge négative. Il en résulte que la surface du verre au sélénium devient électriquement neutre là où dans l'original il n'y avait pas de lettres, et reste chargée positivement là où il y en avait. Ensuite les particules noires de colorant chargées négativement sont attirées vers les régions chargées positivement. Le colorant est transporté sur la feuille de papier chargée positivement et y est fixé par échauffement, ce qui achève le processus de copiage.

L'utilisation des propriétés photoconductrices des verres chalcogènes ne cesse de s'élargir. Sur la base des compositions à trois couches de tels verres on a créé des appareils pour le copiage en couleurs. Ils permettent d'obtenir rapidement à l'aide des filtres de couleur et des colorants des copies des originaux de couleur.

Fabrication des batteries solaires, dispositifs pour la transformation directe du rayonnement solaire en énergie électrique. La fiabilité de ces dispositifs a été prouvée par de nombreux appareils cosmiques. Le matériau principal utilisé pour leur fabrication est le silicium, deuxième élément quant à son abondance dans la croûte terrestre. Pourtant, le prix élevé de la fabrication des cristaux de silicium parfaits très purs présente un obstacle sérieux à la large extension des batteries solaires à base du silicium cristallin, et ceci malgré le besoin pressant en nouvelles sources d'énergie.

Sous ce rapport l'utilisation du silicium amorphe est très prometteuse. Outre une technologie peu coûteuse, il présente aussi plusieurs avantages liés au remplacement du silicium cristallin. Ce sont, par exemple, la possibilité d'obtenir du silicium amorphe sous la forme de minces couches de grande surface, une stabilité radiative accrue des dispositifs à base de silicium amorphe, la possibilité de la fabrication des batteries sur des supports flexibles, etc.

Fabrication des dispositifs de commutation et des mémoires qui trouvent une large application dans la production des ordinateurs.

Dans la période de 1958 à 1968 S. Ovchinski a découvert et étudié les propriétés insolites de la *commutation* des verres chalcogènes. On appelle commutation la propriété d'un matériau de passer réversiblement d'un état en un autre sous l'influence d'une action extérieure. Deux types de commutation propres aux verres chalcogènes sont illustrés sur la figure 11.15 qui donne les caractéristiques tension-courant de ces semi-conducteurs. La figure 11.15, *a* correspond à une *commutation* dite *de seuil*. L'application au verre d'une tension supérieure à la valeur de seuil (V_s) conduit à un saut de la caractéristique tension-courant de la branche *1* à la branche *2*, ce qui rend la conductivité d'un semi-conducteur à peu près un million de fois plus forte (état « branché »). Si la tension appliquée à un tel commutateur se trouvant à l'état de conduction diminue jusqu'au point

de retour, le verre est de nouveau commuté à l'état de faible conductivité (branche *1*). Ceci correspond à l'état « débranché ».

Les caractéristiques tension-courant représentées sur la figure 11.15, *b* se rapportent à la *commutation pour mémorisation*. Elles sont réalisées sur des verres ayant d'autres propriétés. En atteignant la valeur de seuil (V_s) la commutation assure la mise en

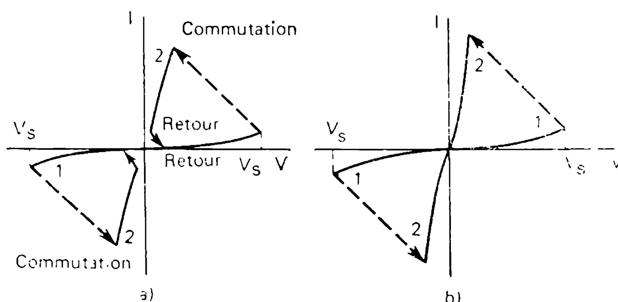


Fig. 11.15. Caractéristiques tension-courant avec commutation

état conducteur (*1* → *2*). Cet état est conservé dans le verre même si la tension appliquée est nulle. L'état « débranché » peut être obtenu en faisant passer une impulsion de courant définie.

Le mécanisme de commutation, tout comme de nombreuses autres propriétés des semi-conducteurs amorphes, a été compris ces dernières années. Il est lié aux particularités de la structure électronique des verres chalcogènes. Il est établi que l'état de conductivité s'obtient lorsque tous les pièges chargés positivement et négativement présents dans le verre sont remplis par les porteurs de charge excités par le champ électrique appliqué. Le temps de vie des porteurs injectés augmente alors brusquement. Si avant le remplissage des pièges il était bien inférieur au temps nécessaire aux porteurs pour traverser toute l'épaisseur du film, après le remplissage des pièges il devient plus grand que ce temps. Ceci conduit à l'augmentation de l'intensité du courant et à la diminution de la tension, i.e. que survient l'état de conductivité.

La commutation pour mémorisation s'observe dans les verres pour lesquels la cristallisation est relativement facile. Lorsque la tension atteint la valeur de seuil, il se forme dans ces matériaux de minces fils de matériau cristallin, qui rendent possible la mémorisation. Parcouru par une impulsion de courant convenable, le fil cristallin fond pour rétablir l'état vitreux homogène. Ainsi, la commutation pour mémorisation est une conséquence de la transition entre les états amorphe et cristallin, qui est réversible dans plusieurs verres chalcogènes.

Dans certains semi-conducteurs vitreux la transition à un état

à conductivité élevée peut être réalisée sous l'action de la lumière. Ceci ouvre de grandes possibilités pour leur utilisation dans le domaine de l'impression. Un semi-conducteur amorphe susceptible d'une telle commutation mémorisée rend possible la confection d'une matrice permanente qui permet de tirer un nombre illimité de clichés électrophotographiques sans aucune exposition supplémentaire. En général, l'un des domaines les plus prometteurs de l'utilisation des semi-conducteurs non cristallins est celui de l'obtention de l'image.

11.5. Diélectriques amorphes

Les diélectriques amorphes sous la forme de films minces trouvent une large application dans la micro-électronique. La conductivité peu importante des diélectriques de ce type, tout comme dans les semi-conducteurs amorphes, est réalisée par sauts d'un état localisé en un autre. L'énergie d'activation de ce processus est sensiblement plus faible que celle de la conductivité d'impureté dans les diélectriques cristallins.

Les diélectriques amorphes possédant une densité plus faible que les cristaux correspondants, leur pénétrabilité diélectrique est quelque peu affaiblie vis-à-vis des analogues cristallins.

Les pertes diélectriques des diélectriques amorphes dépendent notablement de la largeur de l'écart de mobilité. Si cette largeur n'est pas grande, les pertes sont dues surtout à la conductivité de saut.

11.6. Métaux amorphes

Ces dernières années on porte un intérêt exceptionnel à une nouvelle classe des matériaux que sont les métaux amorphes appelés *verres métalliques*. L'état amorphe des métaux a été observé depuis longtemps lors de la précipitation des couches de métal à partir d'un électrolyte et lors de la déposition par pulvérisation thermique sur un support froid. Actuellement on a élaboré une technologie économique et très efficace pour l'obtention des métaux amorphes basée sur le refroidissement rapide (à une vitesse supérieure à 10^6 K s) d'un fin filet de métal en fusion. Il est probable que toute fusion peut être amenée à un état amorphe solide. Cependant, il est établi que la formation des couches amorphes est facilitée si l'on ajoute au métal une certaine quantité d'impuretés. Des conditions encore plus favorables à l'obtention du verre métallique sont créées par la précipitation des alliages « métal-métal » ou «métal-métalloïde ». Les verres métalliques obtenus de cette façon possèdent des propriétés très intéressantes, déterminées par les particularités de la structure atomique.

Structure atomique des verres métalliques. Tout comme n'importe quel autre corps non cristallin, le métal amorphe ne présente pas d'ordre à longue distance dans la disposition des atomes. On peut tenter d'interpréter les données sur la diffusion des rayons X par des matériaux amorphes soit dans le cadre de la structure « microcristallite », soit dans celui du modèle du réseau continu. Les recherches de ces dernières années, en particulier les expériences sur l'annihilation électron-positron, fournissent des arguments fondés sur l'existence dans un métal amorphe d'une distribution des atomes sans discontinuités quelconques du genre joints des grains et autres défauts caractéristiques des cristaux. On suppose qu'un verre métallique présente une distribution chaotique continue des particules sphériques due à un empilement compact. Les nombres de coordination déterminés par l'aire sous le premier pic de la fonction de distribution radiale s'avèrent, dans la plupart des cas, égaux à 12, ils sont donc plus grands que pour les métaux liquides.

L'échauffement déclenche des changements structuraux dans les métaux amorphes. A la différence des verres ordinaires (oxydés) qui s'amollissent à l'échauffement et se transforment en fusion pour former de nouveau du verre lors du refroidissement, les verres métalliques, eux, cristallisent avec l'augmentation de la température. Cette particularité est conditionnée par le type métallique de la liaison. Les températures de cristallisation (T_c) des alliages métalliques amorphes à l'état solide sont assez élevées. Par exemple, pour les alliages des métaux de transition avec des métalloïdes, T_c dépasse 0,4 à $0{,}6 T_f$.

Propriétés mécaniques et corrosives. Les particularités de la structure atomique des verres métalliques, qui déterminent l'absence dans ces matériaux des défauts tels que les dislocations, les joints des grains, etc., conditionnent une résistance et une tenue à l'usure très élevées. Ainsi, la charge de rupture des alliages amorphes à base de fer est notablement supérieure à celle des aciers les plus résistants. Dans les essais de traction des alliages métalliques amorphes on constate leur allongement, donc, ces alliages sont plastiques à la différence des verres oxydés.

Les traits les plus caractéristiques de la structure des cassures des alliages amorphes sont: 1) la rupture (à la traction) se propage suivant une surface qui fait un angle de 45° avec l'axe de la sollicitation, i.e. dans le plan d'action des contraintes de cisaillement maximales; 2) la cassure comporte toujours un ou deux plans des contraintes de cisaillement maximaux, qui passent l'un en l'autre; 3) la structure de la cassure présente deux zones différentes: secteurs presque lisses et domaines à structure « veinale » caractéristique. Avec la formation des ruptures aux bords de la cassure, des saillies et des cols qui se forment aux endroits isolés, tout ceci témoigne des pro-

cessus de l'écoulement visqueux lors de la rupture des métaux amorphes.

Une haute résistance et une tenue à l'usure élevée ont déjà déterminé plusieurs applications importantes des métaux amorphes (par exemple, pour les têtes d'enregistrement magnétique).

Les alliages métalliques amorphes possèdent une résistance à la corrosion très élevée. Cette résistance est particulièrement haute pour les alliages de fer et de nickel contenant du chrome. La résistance à la corrosion élevée des verres métalliques est liée avant tout à l'absence des joints des grains, des inclusions, etc.

Propriétés électriques. D'après la conductivité électrique les métaux amorphes s'apparentent plutôt aux métaux liquides qu'aux métaux cristallins. A la température ambiante la résistivité des alliages métalliques amorphes est de $(1 \text{ à } 2) \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot$cm, ce qui est de 2 à 3 fois supérieur à ρ des alliages cristallins correspondants. Ceci est lié aux particularités de la structure de bande des métaux amorphes. Dans les métaux cristallins, même à T proche de la température de fusion, le libre parcours d'un électron est égal environ à 50 périodes de réseau. L'absence de l'ordre à longue distance dans les verres métalliques détermine un faible libre parcours commensurable avec la distance interatomique. Il en résulte une résistivité accrue et sa faible dépendance de la température.

Aux basses températures de nombreux alliages métalliques amorphes passent à l'état supraconducteur. L'étude de leurs propriétés supraconductrices présente un grand intérêt aussi bien du point de vue de la théorie de supraconduction, que du point de vue des applications techniques. La température de la transition supraconductrice T_{sup} des métaux amorphes est ordinairement plus basse que pour les cristaux correspondants. Les valeurs de T_{sup} pour des alliages différents sont comprises dans l'intervalle de 2.4 à 9.0 K.

L'avantage que présentent les supraconducteurs amorphes par rapport aux supraconducteurs cristallins est la haute stabilité de leurs caractéristiques supraconductrices et mécaniques vis-à-vis des actions radiatives. Ceci présente un intérêt pratique, par exemple pour l'utilisation des aimants supraconducteurs dans les piles nucléaires.

Propriétés magnétiques. Les propriétés magnétiques des alliages amorphes des métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni, . . .) et des terres rares (Eu, Gd, etc.) avec d'autres métaux et métalloïdes présentent un très grand intérêt. A des températures suffisamment élevées ces alliages se trouvent à l'état paramagnétique. Les dépendances entre la susceptibilité magnétique et la température sont bien décrites par la loi de Curie-Weiss. Avec la baisse de la température au-dessous de θ ces matériaux sont le siège d'une mise en ordre magnétique.

Cette mise en ordre peut être ferromagnétique, antiferromagnétique, ainsi que ferrimagnétique. Dans plusieurs cas on observe l'état de *verre à spin*. A une température inférieure à une certaine valeur caractéristique, ce verre est déterminé par des moments magnétiques à spin gelés. Notons que l'état du verre à spin a été également enregistré dans certains cristaux.

Dans de nombreux cas les alliages métalliques amorphes sont mis en ordre ferromagnétique, bien que leurs analogues cristallins soient antiferromagnétiques. Ceci témoigne que l'amorphisation de la structure peut modifier l'allure de l'interaction d'échange. Nous avons noté dans ce qui précède que le désordre de la structure atomique entraîne la diminution du libre parcours des électrons de conduction, qui dans les métaux et les alliages amorphes peut être de l'ordre de la distance atomique. Ceci signifie que la contribution des électrons de conduction à l'interaction d'échange diminue notablement.

Le Tableau 11.2 compare certaines propriétés magnétiques des alliages amorphes et cristallins des métaux de terres rares avec celles des métaux de non-transition. Le changement du signe de θ témoigne du changement de l'allure de l'interaction d'échange.

Tableau 11.2

Propriétés magnétiques des alliages amorphes et cristallins des métaux de terres rares avec des métaux de non-transition

Alliage amorphe	θ, K	μ_{ef}^* (μ_B/atome R)	Alliage cristallin	θ, K	μ_{ef}^* (μ_B/atome R)
$Gd_{50}Ag_{50}$	130	8,36	GdAg	−84	8,24
$Tb_{50}Ag_{50}$	76	9,8	TbAg	−36	10,15
$Dy_{50}Ag_{50}$	20	10,08	DyAg	−23	10,45
$Nd_{50}Ag_{50}$	−37,5	4,11	NdAg	−3	3,53
$Tb_{52}Au_{48}$	38	9,83	TbAu	−23	9,54
$Gd_{62}Cu_{38}$	150	—	GdCu	−70	8,6

* Moment magnétique efficace associé à un atome d'élément de terres rares *R*.

Les alliages amorphes à base des métaux de transition du groupe de fer présentent actuellement le plus grand intérêt pratique. Ils se rapportent à la classe des matériaux magnétiques doux et se distinguent par une pénétrabilité magnétique élevée et une faible force coercitive. La valeur de celle-ci dépend de la composition chimique des alliages. Par rapport aux matériaux polycristallins magnétiques doux, les alliages amorphes présentent plusieurs avantages:

pertes plus faibles par rapport à l'acier pour transformateurs, résistance accrue, susceptibilité plus faible des propriétés magnétiques à la déformation. Un avantage important est le coût plus bas de la fabrication. Tout ceci ouvre de larges perspectives à l'utilisation des alliages magnétiques amorphes.

La première tentative d'élaborer la théorie des ferromagnétiques amorphes a été entreprise en 1960 par A. Goubanov. De nos jours on poursuit dans ce sens une activité intense et divers modèles théoriques font l'objet d'une vaste discussion scientifique. Nous renvoyons les lecteurs qui s'intéressent à ce problème aux ouvrages spéciaux correspondants.

Nombreux parmi ceux qui utiliseront cet ouvrage comme source didactique devront, probablement, travailler dans le domaine de la physique du solide. Pour certains ce sera la science de la résistance ou de la résistance à la corrosion des solides, pour d'autres, la théorie traitant de la nature de la conductivité ou des phénomènes magnétiques dans les solides, etc. *Mais quel que soit le domaine où travailleront les spécialistes, ils doivent comprendre que toutes les sections de la physique du solide ont une base commune: la mécanique quantique non relativiste de nombreuses particules.* C'est cette base qui rend possible la compréhension des propriétés des solides et des phénomènes physiques dont ils sont le siège sous l'action de tels ou tels facteurs.

BIBLIOGRAPHIE

Principale

1. ASHCROFT N. W., MERMIN N. D. Solid State Physics, 1976.
2. ZYMAN J. Principles of the Theory of Solid. 2nd éd. Cambridge, 1972.
3. EPIFANOV G. Physique du solide. Moscou, 1974 (en russe).
4. KITTEL C. Introduction to Solid State Physics. New York, 1978.
5. NYE J. Physical Properties of Cristals. Their Representation by Tensors and Matrices. Oxford, 1964.
6. WERT CH., THOMSON R. Physics of Solid. New York, 1964.
7. FRENKEL Y. Introduction à la théorie des métaux. Moscou-Léningrad, 1950 (en russe).

Complémentaire

1. BELOV N. Précis de la cristallographie structurale et des groupes de symétrie de Fedorov. Moscou, « Naouka » 1986 (en russe).
2. BERMAN R. Thermal Conduction in Solids. Oxford : Clarendon Press, 1976.
3. BERNSTEIN M., ZAÏMOVSKI V. Propriétés mécaniques des métaux. Moscou, 1979 (en russe).
4. BOLTAN B. Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs. Léningrad, 1972 (en russe).
5. BONTCH-BROUEVITCH V., ZVIAGHINE I., e.a. Théorie électronique des semi-conducteurs non ordonnés. Moscou, 1981 (en russe).
6. VONSOVSKI S. Le magnétisme. Moscou, 1971 (en russe).
7. LIFCHITZ I., AZBEL M., KAGANOV M. Théorie électronique des métaux. Moscou, 1971 (en russe).
8. MOTT N., DAVIS E. Electronic processes in Non-Cristalline Materials, New York, 1980.
9. POPLAVKO Y. Physique des diélectriques. Kiev, 1980 (en russe).
10. FRIEDEL G. Dislocations. Oxford, 1964.
11. CHALIMOVA K. Physique des semi-conducteurs. Moscou, 1976 (en russe).
12. SCHMIDT V. Introduction à la physique des supraconducteurs. Moscou, 1982 (en russe).

INDEX

TABLE DES MATIÈRES

A NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa présentation, ainsi que toute autre suggestion.

Notre adresse: Editions Mir, 2, Pervi Rijski péréoulok, Moscou, I-110, GSP, U.R.S.S.

DANS
LA MÊME
COLLECTION

ÉLECTROMAGNÉTISME
ET ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES
par A. AKHIEZER, I. AKHIEZER

LEÇONS D'ÉLECTRONIQUE
QUANTIQUE
par N. KARLOV

A paraître

THERMODYNAMIQUE
par I. BAZAROV

tr

Physique du solide

Le manuel, dû à la plume des docteurs ès sciences physiques et mathématiques P. Pavlov et A. Khokhlov, est un exposé des problèmes fondamentaux que pose la physique du corps solide. L'ouvrage a pour objet de présenter les éléments de cristallographie structurale, les procédés de détermination des structures cristallines, les défauts de structure, les divers types des liaisons existant au sein des corps solides. On y trouve la description des propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques et magnétiques des corps solides ainsi que des propriétés physiques des diélectriques. L'ouvrage passe également en revue les questions relatives à la physique des corps amorphes, domaine qui connaît actuellement un essor impétueux.

A l'usage des étudiants des universités qui se spécialisent dans la physique et des ingénieurs qui dans leur activité s'occupent des phénomènes physiques ayant lieu dans les corps solides.

ISBN 5-03-000714-8